

Rec'd PCT/PTO 09 SEP 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. September 2003 (18.09.2003)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/076702 A1**

PCT

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **D01D 5/24**
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/02492**
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
11. März 2003 (11.03.2003)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 10 626.6 11. März 2002 (11.03.2002) **DE**
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V. BERLIN [DE/DE]; Hofgartenstr. 8, 80539 München (DE). TRANSMIT GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIETRANSFER MBH [DE/DE]; Kerkraeder Str. 3, 35394 Giessen (DE).**
- (72) Erfinder; und
- (73) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WEHRSPORN, Ralf [DE/DE]; Kl. Ulrichstr. 24a, 06108 Halle (DE). NIELSCH, Cornelius [DE/DE]; Merseburgerstr. 197, 06112 Halle (DE). STEINHART, Martin [DE/DE]; Cap-peler Str. 19, 35039 Marburg (DE). GREINER, Andreas [DE/DE]; Stockwiesenweg 9, 35287 Amöneburg (DE). WENDORFF, Joachim [DE/DE]; Buchenrotsweg 21, 35043 Marburg (DE).**
- (74) Anwälte: **WEICKMANN & WEICKMANN** usw.; Post-fach 860 820, 81635 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): **AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.**
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): **ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**
- Erklärung gemäß Regel 4.17:**  
— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*
- Veröffentlicht:**  
— *mit internationalem Recherchenbericht*
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) Title: **METHOD FOR PRODUCING HOLLOW FIBRES**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOHLFASERN**

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing hollow fibres, in particular for producing meso- and nanotubes, whose tubes or hollow fibres have an internal diameter in the nano- to micrometre range and are preferably aligned in one direction. The invention also relates to the use of said hollow fibres, to hollow fibres or tubes produced by said method and to composite materials containing the hollow fibres or tubes.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hohlfasern, insbesondere zur Herstellung von Meso- und Nanoröhren, bei denen die Röhren oder Hohlfasern mit einem Innendurchmesser im Nano- bis Mikrometerbereich vorzugsweise in einer Richtung orientiert sind, sowie deren Verwendung. Gegenstand dieser Erfindung sind weiterhin die durch das Verfahren hergestellten Hohlfasern bzw. Röhren und diese enthaltende poröse Verbundmaterialien.

WO 03/076702 A1

- 1 -

## Verfahren zur Herstellung von Hohlfasern

### Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hohlfasern, insbesondere zur Herstellung von Meso- und Nanoröhren, bei denen die Röhren oder Hohlfasern mit einem Innendurchmesser im Nano- bis Mikrometerbereich vorzugsweise in einer Richtung orientiert sind, sowie deren Verwendung. Gegenstand dieser Erfindung sind weiterhin die durch das Verfahren hergestellten Hohlfasern bzw. Röhren und diese enthaltende poröse Verbundmaterialien.

10

Röhren oder Hohlfasern mit einem Innendurchmesser von  $\leq 0,1$  mm werden auch als Meso- oder Nanoröhren bezeichnet. Im letzten Jahrzehnt haben insbesondere Nanoröhren aus Polymermaterialien Bedeutung erlangt, da sie für verschiedene Zwecke eingesetzt werden können, z.B. zur Aufbewahrung oder zum Transport von Gasen oder Flüssigkeiten, in Brennstoffzellen, in der Nahfeld-Optik, in der Nanoelektronik und in der kombinatorischen Chemie, sowie in den Bereichen Katalyse und Arzneimittelverabreichung. Von besonderem Interesse sind reguläre Anordnungen von Nanoröhren, da diese z.B. auch zur Anwendung bei der Filtration, der Wasserstoffspeicherung, der Gewebeherstellung oder bei photonischen Kristallen geeignet sind.

20

25

Auch die Anwendung von Nanoröhren für Trennzwecke ist bekannt, z.B. in der medizinischen Dialyse, für die Gasseparation oder Osmose in wässrigen Systemen, z.B. zur Wasseraufbereitung (s. Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4 Ed. Vol 13, S. 312-313). Das Röhrenmaterial besteht meist aus Polymeren, die darüber hinaus Poren, d.h. Eigenschaften von semipermeablen Membranen, besitzen können. Die zu Trennzwecken

30

- 2 -

verwendeten Hohlfasern weisen meist eine Oberfläche von  $100 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$  Volumen mit einem Innendurchmesser von  $75 \mu\text{m}$  bis  $1 \text{ mm}$  auf.

Die Anwendung von Hohlfasern in der Mikroelektronik ist ebenfalls bekannt. Hier werden supraleitende, ca.  $60 \mu\text{m}$  im Durchmesser betragende Fasern hergestellt, indem Hohlfasern aus Polymeren mit einer Masse gefüllt werden, die nach thermischem Abbau des Polymeren supraleitende Eigenschaften besitzen (J.C. W. Chien, H. Ringsdorf et al., Adv. Mater., 2 (1990), S.305).

Röhren mit einem Innendurchmesser von  $2 \mu\text{m}$  oder größer können durch Extrusionsspinnverfahren hergestellt werden. Eine Reihe von Extrusionsspinnverfahren sind in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed. Vol. 13, S. 317-322 beschrieben. Die Herstellung von Hohlfasern mit kleineren Innendurchmessern ist mit diesem Verfahren jedoch nicht möglich.

US-A-4,689,186 beschreibt einen Elektrosinningprozess zur Erzeugung von röhrenförmigen Produkten mit einer Drehspindel, bei dem mit einer Hilfselektrode ein Teil der Fasern in gestrecktem Zustand in Richtung des Kreisumfangs orientiert abgelegt wird, so dass nach Entfernung der Drehspindel durch Zusammenziehen des gespannten Fasermantels ein geringerer Durchmesser der Röhre erzielt wird. Dieses Verfahren ist jedoch aufwändig und hinsichtlich der dafür geeigneten Materialien beschränkt.

Zur Herstellung von Nanoröhren mit kleinen Innendurchmessern werden bisher zwei grundsätzlich verschiedene Methoden eingesetzt: die Selbstorganisation und die Verwendung von Templaten. Die Methode der Selbstorganisation ist von einigen Autoren beschrieben worden, so z.B. von G.M. Whitesides et al. in Science 254 (1991), S. 1312. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass sie nur auf eine begrenzte Anzahl von Ausgangsmaterialien, wie etwa Kohlenstoff oder Bornitrid, lipidische

Surfactants (grenzflächenaktive Stoffe) und Polypeptide, anwendbar ist und somit die Auswahl der Materialien für die Nanoröhren begrenzt ist.

Für die zweite Methode, die Verwendung von Templaten, bestehen zwei  
5 unterschiedliche Möglichkeiten. Bei der einen können Nanoröhren in den Poren von nanoporigen Materialien polymerisiert werden, wobei die Polymerisation an den Wänden der Poren beginnt und je nach Dauer der Polymerisation Röhren mit definierter Wandstärke oder kompakte, gefüllte Nanofasern erhalten werden, wie z.B. von C.R. Martin in Science 266  
10 (1994), S. 1961 ff beschrieben. Dabei wird die Form des Templats reproduziert. Je nach Wahl des Templatmaterials ist es möglich, das Templatmaterial selektiv zu entfernen, um die Nanoröhren selbst zu erhalten.

Bei der anderen Möglichkeit, welche sich der Verwendung von Templaten  
15 bedient, werden als Template dünne Fasern mittels eines Elektrospleinprozesses hergestellt, die z.B. mittels chemischer Gasphasenabscheidung mit Polymeren beschichtet werden. In einem zweiten Schritt werde die als Template verwendeten Fasern durch Pyrolyse  
20 oder Extraktion entfernt. Auf diese Weise sind z.B. Nanoröhren aus Poly-p-xylylen hergestellt worden. Durch Beschichten der Templatfasern mittels Spin-Coating können Nanoröhren aus einer Vielzahl von Polymeren hergestellt werden. Ein solches Verfahren zur Herstellung von Hohlfasern beschreibt z.B. DE 100 23 456 A1.

25 Beide bekannte Templatverfahren sind relativ aufwändig, da sie entweder einen Polymerisationsschritt innerhalb des Templats oder einen Gasphasenabscheidungsschritt an dem Templat erfordern. Zudem sind die Verfahren auf bestimmte Einsatzstoffe beschränkt.

30 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Verfahren zur Herstellung von Hohlfasern, insbesondere von Meso- und Nanoröhren,



- 4 -

bereitzustellen, bei dem die Nachteile des Standes der Technik mindestens teilweise vermieden werden. Das Verfahren soll weiterhin die Verarbeitbarkeit einer Vielzahl von Materialien, die kontrollierte Einstellung von Eigenschaften der resultierenden Hohlfasern, beispielsweise hinsichtlich Form und Größe, stofflicher Zusammensetzung, Morphologie, Strukturierung sowie die kontrollierte regelmäßige Anordnung von Hohlfasern mit lateralen Ausdehnungen bis in den Quadratzentimeter-Bereich ermöglichen.

- 10 Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Hohlfasern aus nichtpolymeren Materialien mit Außendurchmessern von 10 nm bis 100  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 10 nm bis 50  $\mu\text{m}$ , die zumindest ein Polymer enthalten, umfassend die Schritte
- (a) Bereitstellen eines porösen Templatmaterials,
  - 15 (b) Einbringen einer zumindest ein Polymer enthaltenden Flüssigkeit in Poren des Templatmaterials derart, dass die Porenwände mit der Flüssigkeit benetzt werden, die Poren aber nicht vollständig mit Flüssigkeit gefüllt werden,
  - (c) Verfestigen der Flüssigkeit und
  - 20 (d) gegebenenfalls zumindest teilweises Entfernen des Templatmaterials.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Hohlfasern aus nichtpolymeren Materialien mit Außendurchmessern von 10 nm bis 100  $\mu\text{m}$ , umfassend die Schritte:

- 25 (a) Bereitstellen eines porösen Templatmaterials,
- (b) Einbringen einer Flüssigkeit, die zumindest ein Polymer und zumindest ein nichtpolymeres Material enthält, in die Poren eines Templatmaterials derart, dass die Porenwände mit der Flüssigkeit benetzt werden, jedoch keine komplette Befüllung der Poren stattfindet,  - 30 (c) Verfestigen der Flüssigkeit,

- 5 -

- (d) selektives, zumindest teilweises Entfernen der polymeren Komponenten, z.B. durch thermische, chemische, photochemische oder/und biologische Verfahren, durch Extraktion mit einem selektiven Lösungsmittel, Einwirkung von Strahlung, Plasma oder/und Ultraschall,
- (e) gegebenenfalls chemische Umwandlung des in den Poren verbleibenden nichtpolymeren Materials und
- (f) gegebenenfalls zumindest teilweises Entfernen des Templatmaterials.
- 10 Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Hohlfasern enthaltende Hybridmaterialien, die durch Verfestigung der Polymer-enthaltenden Flüssigkeit in den Poren des Templatmaterials erhältlich sind sowie die durch zumindest teilweises Entfernen des Templatmaterials erhältlichen Hohlfasern, die vorzugweise im Wesentlichen frei vom Templatmaterial
- 15 sind. Die Hohlfasern können gegebenenfalls mehrere Polymerkomponenten in vorbestimmten Mischungsverhältnissen oder/und Bereiche unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung aufweisen. Werden zum Benetzen der Template Mischungen eingesetzt, die selektiv entfernbare Polymere und nichtpolymere Material enthalten, sind durch Entfernen der
- 20 Polymere Nanoröhren aus dem nichtpolymeren Material herstellbar. Dieses kann gegebenenfalls chemisch umgewandelt werden. Bevorzugt enthalten derartige Nanoröhren Übergangsmetalle oder deren Oxide als Wandmaterial. Weiterhin können die Hohlfasern strukturierte, poröse oder/und unvollständige, beispielsweise rinnenförmige, Mantelflächen
- 25 aufweisen.

Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Anordnungen von Hohlfasern, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Hohlfasern parallel angeordnet sind, insbesondere regelmäßige Anordnungen von Hohlfasern, bevorzugt in hexagonalen, trigonalen, quadratischen Gittern oder Graphit-

30 Gittern, besonders bevorzugt über laterale Bereiche von  $1 \mu\text{m}^2$  bis  $500 \text{ cm}^2$ , insbesondere von  $25 \text{ mm}^2$  bis  $10 \text{ cm}^2$ .

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass damit sowohl funktionalisierte als auch nichtfunktionalisierte Polymere zur Herstellung von Hohlfasern eingesetzt werden können. Es ist sogar möglich, Polymere, die Zusätze aufweisen, Polymermischungen sowie Polymere mit speziellen Molekülarchitekturen, wie beispielsweise Blockcopolymere, Dendrimere, Pfropfcopolymere oder Polymerbürsten, zu verwenden.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist, dass Mischungen, die Polymere und nichtpolymere Materialien enthalten, eingesetzt werden können, wobei nach einem zumindest teilweisen selektiven Entfernen der Polymere die nichtpolymeren Materialien oder aus ihnen entstandene Reaktionsprodukte die Wände der Nanoröhren formen. Beispiele für nichtpolymere Materialien sind metallhaltige Verbindungen, wie etwa Metallsalze, z.B. Verbindungen von Platin, Palladium, Nickel, Silber, Ruthenium, Mangan, Titan, Chrom oder einem anderen Übergangsmetall oder Kombinationen aus verschiedenen Übergangsmetallen.

Die Eigenschaften der zur Herstellung der Hohlfasern eingesetzten Materialien, insbesondere die stoffliche Zusammensetzung, Mischungsverhältnisse bei flüssigen Materialien aus zumindest zwei Stoffen, bei Polymeren die Größe des mittleren Molekulargewichts und die Gestaltung der Molekulargewichtsverteilung, sind bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens innerhalb weiter Grenzen frei wählbar. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass kein aufwändiger Polymerisationsschritt oder Gasabscheidungsschritt am Templat notwendig ist. Noch ein weiterer Vorteil ist, dass die Eigenschaften der Hohlfasern in einem weiten Bereich kontrollierbar sind, vorzugsweise durch gezielt herbeigeführte Phasenübergänge. Weist das flüssige Material kristalline oder teilkristalline Polymere auf, kann der Kristallinitätsgrad der Hohlfasern durch die Wahl geeigneter Verfahrensparameter eingestellt werden. Im Falle der Verarbeitung von Materialmischungen lassen sich in den befüllten

- 7 -

Templaten durch Herbeiführung thermisch induzierter Phasenseparationsprozesse und unterschiedlich lange Reifungszeiten gezielt binodale oder spinodale Entmischungsmorphologien herstellen. Phasenübergänge können weiterhin durch Änderung der Zusammensetzung des flüssigen Materials, vorzugsweise durch Verdampfen einer flüchtigen Komponente, herbeigeführt werden. Derartige strukturierte Hohlfasern können weiter funktionalisiert werden. Beispielsweise können aus Hohlfasern, in denen Phasenseparation in amorphe und kristalline Bereiche der/und Bereiche verschiedener stofflicher Zusammensetzung vorliegen, einzelne Phasen selektiv entfernt oder selektiv vernetzt werden. Befinden sich im Wandmaterial Substanzen, die Metallatome oder -ionen enthalten, beispielsweise Salze oder organometallische Precursor-Verbindungen, können diese mittels geeigneter Methoden, z.B. durch Reduktion oder/und Pyrolyse, in die Metalle umgewandelt werden.

Die Hohlfasern können auch strukturierte Mantelflächen und einen zylindrischen oder einen anderen Querschnitt aufweisen, abhängig vom eingesetzten Templat. Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Hohlfasern, die ein hohes Oberflächen/Volumen-Verhältnis, das beispielsweise für Anwendungen im Bereich Katalyse oder für Speichermedien von großem Interesse ist, aufweisen, von Hohlfasern mit spezifischen Benetzungs- und Hafteigenschaften oder von Hohlfasern mit Bereichen verschiedener stofflicher Zusammensetzung und Hohlfasern, deren Eigenschaften durch niedermolekulare Zusätze modifiziert werden.

Die Benetzung von Hochenergie-Oberflächen durch Materialien mit niedriger Oberflächenenergie, wozu allgemein organische Substanzen sowie Polymere zählen (S. Wu, Polymer Interface and Adhesion, Marcel Dekker, New York (1982), Kapitel 6, S. 215 ff), ist grundsätzlich bekannt. So bilden sich beim Spreiten von Flüssigkeitstropfen auf flachen Hochenergie-Oberflächen Filme mit Dicken im Submikrometerbereich, sogenannte precursor-Filme. Dieses Phänomen ist von mehreren Autoren selbst für den

Fall von viskosen, nichtflüchtigen Flüssigkeiten beschrieben worden (P.G. de Gennes in Rev. Mod. Phys. 57 (1985), S. 827 sowie D. Ausseré, A.M. Picard und L. Léger in Phys. Rev. Lett. 57 (1986), S. 2671).

5 Der Mechanismus der Benetzung von Substratoberflächen, bei der die Filme entstehen, ist an Beispielsystemen untersucht worden. So wurde von L. Léger, M. Erman, A.M. Guinet-Picard, D. Ausseré und C. Strazielle (Phys. Rev. Lett. 60 (1988), S. 2390) sowie von E. Pérez, E. Schäffer und U. Steiner (J. Coll. Interface Sci. 234 (2001), S. 178) die Benetzung von  
10 glatten Siliziumwafern durch Polydimethylsiloxan (PDMS) untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass sich selbst bei Raumtemperatur homogene Filme von hochmolekularem PDMS auf der Wafer-Oberfläche bilden.

Die Benetzungsdynamik zylindrischer Kapillaren durch niedrigviskose  
15 niedermolekulare Flüssigkeiten wurde modellhaft anhand des Vordringens von Wasser in porösen Gläsern mit vernetzter schwammartiger Porenstruktur untersucht, z.B. von M.G. Bernadiner in Transport in Porous Media 30 (1998), S. 251. Im Falle von Kapillaren mit einem  
Innendurchmesser von 100  $\mu\text{m}$  fließt zuerst ein dünner Wasserfilm entlang  
20 der Porenwände. Erst wenn die Wände vollständig benetzt worden sind, beginnt sich die Kapillare, ausgehend von Instabilitäten des benetzten Films, selbst zu füllen.

Aus diesen Befunden des Standes der Technik konnte jedoch keinesfalls  
25 abgeleitet werden, dass viskose polymerhaltige Flüssigkeiten in poröse Templatmaterialien derart eindringen, dass zumindest über einen großen Bereich des Templatmaterials eine Benetzung der Wände ohne eine gleichzeitige vollständige Füllung der Poren erfolgt. Somit war es überraschend, dass beim Einbringen einer Polymer-enthaltenden Flüssigkeit  
30 in ein poröses Templatmaterial die Poren zunächst durch einen dünnen Film benetzt werden und die Prozesse der Wandbenetzung und der kompletten Befüllung der Poren zeitlich aufgelöst werden können. Um das vollständige

Füllen von Poren zu verhindern, kann die Flüssigkeitsquelle entfernt werden oder/und der Befüllungsprozess beispielsweise durch thermisches Quenchen, z.B. Abkühlen oder Verdampfung von Lösungsmitteln, unterbrochen werden.

5

In Figur 1 sind Momentaufnahmen eines solchen Benetzungsprozesses dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich beim Eindringen der Flüssigkeit in die Poren zunächst ein dünner Film bildet, der die Oberfläche bedeckt. Die Dicke des Filmes kann in Abhängigkeit vom Material und von den Materialeigenschaften weniger als 100 nm, ja sogar bis hinunter zu einigen wenigen Ångström in den Bereich einer molekularen Monoschicht reichen. Die Filmdicke ist insbesondere von den Interaktionen zwischen der den Film bildenden Flüssigkeit und dem Oberflächensubstrat abhängig. Vorzugsweise werden deshalb Kombinationen von Flüssigkeit und Substrat verwendet, die einen Kontaktwinkel nahe Null aufweisen. Die Porenwände werden dann sehr schnell vollständig benetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass die Poren eines Templats von einem flüssigen Material, welches zumindest ein Polymer aufweist, benetzt werden und das flüssige Material nach dem Benetzen verfestigt wird. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst die Verfestigung das Durchlaufen des Glasübergangs mindestens einer in der Flüssigkeit enthaltenen Polymerkomponente. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst die Verfestigung eine Kristallisation, wenn die Flüssigkeit mindestens eine kristallisationsfähige Polymerkomponente enthält. Kristallisation kann z.B. durch eine Änderung der stofflichen Zusammensetzung des flüssigen Materials, beispielsweise durch Verdampfen eines Lösungsmittels, oder/und durch eine Temperaturänderung herbeigeführt werden.

- 10 -

Das Templatmaterial ist ein Körper, der Poren aufweist. Vorzugsweise weist das Templat parallel oder nahezu parallel angeordnete Poren auf. Insbesondere bevorzugt sind Template mit parallel angeordneten Poren, deren Durchmesser über die gesamte Porenlänge im Wesentlichen einheitlich ist. Das Aspektverhältnis der Poren beträgt vorzugsweise 1 bis 20.000, besonders bevorzugt von 10 bis 20.000 und ganz besonders bevorzugt von 1.000 bis 20.000. Das Aspektverhältnis ist hierbei der Quotient aus Länge der Poren durch die mittlere Breite (mittlerer Innendurchmesser) der Pore.

10

Es werden Template eingesetzt, die Poren mit einer mittleren Porenbreite von 10 nm bis 100  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 10 nm bis 50  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von 10 nm bis 5  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt von 50 nm bis 1  $\mu\text{m}$ , aufweisen. Um Hohlfasern mit nahezu gleichen Dimensionen herstellen zu können, weist das eingesetzte Templat vorzugsweise Poren auf, die eine Abweichung von der mittleren Porenbreite von  $<5\%$ , besonders bevorzugt  $<2\%$  und ganz besonders bevorzugt  $<1\%$ , aufweisen.

20 Für das Verfahren werden vorzugsweise Template eingesetzt, in denen die Anordnung der Poren eine Nahordnung aufweist, besonders bevorzugt Template, in denen die Anordnung der Poren eine Nahordnung und eine Fernordnung aufweist.

25 Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden vorzugsweise Hohlfasern hergestellt, die eine Wandstärke  $<1\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 1 nm bis 1  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von 5 nm bis 500 nm und ganz besonders bevorzugt von 10 nm bis 100 nm, aufweisen.

30 Vor dem Benetzen des Templats mit der polymerhaltigen Flüssigkeit kann es vorteilhaft sein, wenn das Templat gereinigt wird. Dies kann auf eine dem Fachmann bekannte Weise erfolgen. So kann eine Reinigung durch

- 11 -

Inkontaktbringen des Templatmaterials mit einem geeigneten Reinigungsmittel, z.B. mittels einer Säure, einer Base, eines organischen Lösungsmittels, Wasser oder Kombinationen davon, erfolgen, mit der Maßgabe, dass das Templatmaterial selbst durch die verwendeten  
5 Reinigungsmittel nicht zerstört wird.

Als Templatmaterialien eignen sich poröse Festkörper auf Basis organischer oder/und anorganischer Materialien, wie etwa poröse organische Polymermembranen, poröse Metalloxide, poröse Keramiken, poröse Metalle  
10 oder Halbmatalle sowie poröse Halbleiter. Besonders bevorzugt werden Template aus porösem Aluminiumoxid oder porösem Silicium eingesetzt, wobei die Template vorzugsweise die oben genannten Bedingungen bezüglich der Porengröße erfüllen.

15 Die Herstellung geeigneter Template ist beispielsweise aus der Mikrosystemtechnik, Halbleitertechnologie und der Metalloxidlegierung bekannt. Mit Standardverfahren, wie z.B. Plasmaätzen, können Template dargestellt werden, die Poren mit einem Aspektverhältnis von  $< 50$  aufweisen. Kommerziell erhältliche Materialien, die als Template geeignet  
20 sind, sind z.B. poröses Aluminiumoxid oder Polycarbonat-Membranen. Diese weisen üblicherweise Porendurchmesser von 10 nm bis 250 nm auf.

Besonders geeignet als Template sind poröse Aluminiumoxid-Materialien, welche durch Selbstorganisation hergestellt wurden. Die elektrochemische  
25 Herstellung von geeignetem porösen Aluminiumoxid durch Selbstorganisation mit Porendurchmessern von 10 nm bis 400 nm wird z.B. von H. Masuda und K. Fukuda beschrieben (Science, 268 (1995), S. 1466). Die Abweichung der mittleren Porengröße beträgt dabei weniger als 10 %. Auch über Techniken, wie z.B. Nano-Indentation (H. Masuda et al.,  
30 Appl. Phys. Lett. 71 (1997), S. 2770) oder Elektronenstrahl-Lithographie (A.P. Li et al., Electrochem. Sol.-State Lett. 3 (2000), S. 131), sind poröse Aluminiumoxid-Materialien zugänglich, die als Template geeignet sind.



- 12 -

Ebenfalls geeignet sind Template auf Basis von porösem Silicium, die z.B. durch elektrochemisches Ätzen von Silicium herzustellen sind. Deren Herstellung ist beispielsweise in US-A-4,874,484 beschrieben. Dabei werden regelmäßige Template mit sehr glatten Porenwänden, wobei die Poren eine perfekte zylindrische Form aufweisen, erhalten. Die Poren der bevorzugten Ausführungen der Silicium-Template haben Durchmesser von 200 nm bis 10  $\mu$ m. Es kann vorteilhaft sein, Siliciumtemplate bei der Herstellung thermisch zu oxidieren, sodass eine 5 nm bis 20 nm dicke Siliciumoxidschicht die Porenwand bildet. Auf diese Weise kann die Oberfläche hochenergetisch gemacht und damit die Adhäsion flüssiger Materialien verbessert werden. Außerdem werden durch die thermische Oxidation die Porenoberflächen geglättet.

Je nach Form der Poren des Templat können Hohlfasern mit den unterschiedlichsten äußeren Formen bzw. Querschnitten hergestellt werden. Poren lassen sich auch mit Formen herstellen, die von der zylindrischen Form abweichen (H. Masuda, H. Asoh, M. Watanabe, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, Adv. Mater. 13 (2001), S. 189). Weisen die Template Poren mit drei-, vier- fünf- oder sechseckigem Querschnitt oder mit einem beliebigen anderen mehreckigen oder anders geformten Querschnitten auf, so lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Hohlfasern herstellen, die eine äußere Form entsprechend dem Querschnitt aufweisen. Herstellbar sind auch Templatstrukturen, die ausgehend von den Hauptporen Defektporen oder Verbindungsporen zwischen den Hauptporen aufweisen. Die Defektporen werden bei der Herstellung der Hohlfasern abgebildet. Auf diese Weise können Hohlfasern mit spezifischen Oberflächentopologien hergestellt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Template, z.B. Siliciumtemplate, verwendet, die von Hauptporen ausgehende Defektporen aufweisen, deren Durchmesser kleiner als der der Hauptporen ist. Vorzugsweise resulieren nach dem Entfernen des Templatmaterials

Hohlfasern mit einer Mantelfläche, die noppenartige Aufsätze mit Strukturen im Bereich von ca. 100 nm aufweisen. Derartige Hohlfasern besitzen ein vergrößertes Oberflächen/Volumen-Verhältnis, was für eine Vielzahl von Anwendungen vorteilhaft ist. Weiterhin findet man modifizierte Haft-, Adsorptions-, Adhäsions- oder/und Benetzungseigenschaften.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform werden Template, z.B. Siliciumtemplate, verwendet, die von den Hauptporen ausgehende Verbindungsporen zu anderen Hauptporen aufweisen, deren Durchmesser vorzugsweise kleiner als der der Hauptporen ist. Die erhaltenen Hohlfaser-Anordnungen zeichnen sich nach dem Entfernen des Templatmaterials dadurch aus, dass die Hohlfasern untereinander durch Abbildungen der Verbindungsporen verbunden sind. Diese Verbindungen stabilisieren die Faseranordnung und sind insbesondere im Falle freistehender Hohlfasermembranen vorteilhaft.

Die Flüssigkeit kann in das Templatmaterial als polymerhaltige Schmelze, beispielsweise als Schmelze eines Polymers oder einer Mischung mehrerer Polymere, die gegebenenfalls weitere Zusätze enthalten, eingebracht werden. Die Schmelze kann durch Erhitzen des Materials auf eine Temperatur oberhalb der Verfestigungstemperatur des Polymers oder der Polymermischung hergestellt werden. Ganz besonders bevorzugt wird die Schmelze durch Erhitzen des Materials auf eine Temperatur, die mindestens 2 %, vorzugsweise mindestens 10 % und ganz besonders bevorzugt 30 %, oberhalb der Verfestigungstemperatur des Polymers oder der Polymermischung liegt, hergestellt werden.

Beispielsweise können Filme, Pulver oder Granulate eines Polymers, z.B. Pulver von Polystyrol, auf die Oberseite eines porösen Templats gelegt werden. Diese Anordnung wird auf eine Temperatur oberhalb der Glasatemperatur von Polystyrol gebracht und für eine bestimmte Zeit wird zugelassen, dass das Polymer in die Poren läuft und dabei die Porenwände

benetzt. Bevor die Poren selbst mit dem Polymer gefüllt werden, wird die Anordnung z.B. auf Raumtemperatur abgeschreckt. Es ist ebenso möglich, das Pulver des Polymers zu schmelzen, so dass ein flüssiges Material entsteht, und das Templat mit der Porenoberfläche in das flüssige Material zu tauchen. Durch die Reduzierung der Oberflächenenergie findet auch hierbei eine Benetzung der Porenwände statt.

Das Verfestigen der Flüssigkeit kann durch Abkühlen der Schmelze erreicht werden. Vorzugsweise wird das Verfestigen des flüssigen Materials durch Abkühlen auf Temperaturen unterhalb von 50 °C, vorzugsweise unterhalb von 30 °C und ganz besonders bevorzugt durch Abkühlen bzw. Abschrecken auf Raumtemperatur erreicht. Üblicherweise wird das gesamte Templat mit dem flüssigen Material, welches die Wände der Poren benetzt, abgekühlt bzw. abgeschreckt. Im Falle teilkristalliner Polymere kann der Kristallinitätsgrad durch die Wahl geeigneter Abkühlraten sowie durch Tempern der befüllten Template bei einer Temperatur oberhalb der Glas-temperatur und unterhalb der Schmelztemperatur eingestellt werden.

Alternativ kann die polymerhaltige Flüssigkeit auch als Lösung, Suspension oder/und Emulsion eines Polymers oder einer Mischung von Polymeren, die gegebenenfalls noch Zusätze enthalten kann, in einem Trägermittel oder Trägermittelgemisch in das Templatmaterial eingebracht werden, wobei die polymerhaltige Flüssigkeit vorzugsweise als Lösung vorliegt. Als Trägermittel sind solche Stoffe geeignet, die das Polymer oder die Polymermischung und gegebenenfalls die Zusätze lösen, suspendieren oder emulgieren, ohne dass die verwendeten Materialien zerstört werden. Beispiele für Trägermittel sind organische Lösemittel wie Ethanol, Dichlormethan, Aceton etc. und Wasser sowie Gemische davon. In diese Flüssigkeit kann das Templat mit der porösen Oberfläche getaucht oder die Lösung aufgetropft werden. Dabei werden die Porenwände von dem flüssigen Material benetzt. Eine Benetzung der Poreninnenwände findet

sogar statt, wenn Flüssigkeit auf ein rasch rotierendes Templat aufgetropft wird.

Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das flüssige Material durch das Entfernen des Trägermittels verfestigt werden. Es kann vorteilhaft sein, das Verdampfen durch Anwendung erhöhter Temperaturen zu unterstützen. Während des Einbringens der Flüssigkeit in das Templat kann Ultraschall angewendet werden. Dies führt zu einer zusätzlichen Strukturierung der Fasern.

Wie oben beschrieben, muss verhindert werden, dass nach der Benetzung der Wände der Poren die Poren vollständig mit dem flüssigen Material gefüllt werden. Zu diesem Zweck muss nach einer vorbestimmten Zeitdauer, nach der eine ausreichende Benetzung der Wände der Poren erfolgt ist, die Quelle für das flüssige Material entfernt werden. Dies kann z.B. dadurch erreicht werden, dass das Templat aus der Flüssigkeit genommen wird oder dadurch, dass das flüssige Medium in den festen Aggregatzustand, z.B. durch Verfestigen der Schmelze oder/und Entfernen von Trägermittel, überführt wird.

Das in dem flüssigen Material vorhandene Polymer hat beispielsweise ein durchschnittliches Molekulargewicht im Zahlenmittel ( $M_n$ ) von mehr als 500 D, insbesondere mehr als 5.000 D, bevorzugt mehr als 50.000 D, besonders bevorzugt mehr als 100.000 D, noch stärker bevorzugt mehr als 500.000 D und am meisten bevorzugt mehr als 1.000.000 D. Es kann ausgewählt sein aus

- (i) organischen Polymeren, wie Poly(p-xylylen), Polyetherimiden, Polyaryletherketonen, Polysulfonen, Poly(phenylensulfiden), Polyacrylamiden, Polyimiden, Polyestern, Polyolefinen, Polystyrolen, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyethern, Polyphenylenen, Polysilanen, Polysiloxanen, Polybenzimidazolen, Polybenzthiazolen, Polyoxazolen, Polysulfiden, Polyesteramiden, Polyarylenvinylenen,

- Polyactiden, Polyetherketonen, Polyurethanen, Polysilfonen, Ormoceren, Polyacrylaten, Siliconen, vollaromatischen Copolyestern, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polymethacrylaten, z.B. Polyhydroxymethylmethacrylat oder Polymethylmethacrylat, Polyterephthalaten, wie Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat, Polymethacrylnitrilen, Polyacrylnitrilen, Polyvinylacetaten, Neopren, Buna N, Polybutadien, oder halogenierten Polyolefinen, z.B. Polyvinylidenfluorid oder Polytetrafluorethen, sowie Dendrimeren,
- 5
- (ii) biologischen Polymeren, wie Polysacchariden, z.B. Cellulose (modifiziert oder nichtmodifiziert) oder Alginaten oder Polypeptiden, z.B. Collagen,
- 10
- (iii) Polymeren, aufgebaut aus zwei oder mehreren verschiedenen Wiederholungseinheiten, bevorzugt in Form von Blockcopolymeren, Pfropfcopolymeren oder Dendrimeren, deren Homo- oder
- 15
- Copolymerisaten oder/und Mischungen.

Besonders bevorzugt weist das erfindungsgemäße flüssige Material ein Polymer ausgewählt aus Polystyrolen, Polyamiden oder

20

Polymethylmethacrylaten auf.

Es können auch Polymere mit speziellen Architekturen, wie beispielsweise Blockcopolymere, Dendrimere oder Pfropfcopolymere, Polymerbürsten oder/und Mesogene enthaltende Polymere verwendet werden.

25

Durch das Einbringen des flüssigen Materials in das Templat und die anschließende Verfestigung wird zunächst ein Templat mit Poren erhalten, deren Wände mit einem polymerhaltigen Material beschichtet sind. Enthält die polymerhaltige Beschichtung nichtpolymere Materialien, können die polymeren Komponenten zumindest teilweise selektiv entfernt werden, so

30

dass eine Hybridstruktur resultiert, die durch mit dem nichtpolymeren Material beschichtete Porenwände gekennzeichnet ist. Dieses

nichtpolymere Material kann weiterhin chemisch umgewandelt werden. Ein Beispiel hierfür ist das Einbringen einer Mischung aus einem thermisch abbaubaren Polymer und einer metallhaltigen Verbindung, die vorzugsweise ausgewählt wird aus Komponenten, die

- 5 (i) ein Metall, insbesondere Platin, Palladium, Gold, Silber, Nickel, Rhodium, Ruthenium, Mangan, Titan oder Chrom, ein anderes Hauptgruppen- oder Übergangsmetall oder Kombinationen aus verschiedenen Metallen enthalten,
- 10 (ii) eine metallorganische Verbindung oder eine sonstige metallhaltige Verbindung, insbesondere Platin, Palladium, Gold, Silber, Nickel, Rhodium, Ruthenium, Mangan, Titan oder Chrom, ein anderes Hauptgruppen- oder Übergangsmetall oder Kombinationen aus verschiedenen Metallen enthalten,
- (iii) Halbleitermaterialien,
- 15 (iv) Legierungen aus Halbleitermaterialien und/oder
- (v) Vorläuferverbindungen für Halbleitermaterialien sind.

Die metallhaltige Verbindung kann anschließend durch geeignete Methoden umgewandelt werden, z.B. können metallhaltige Verbindungen, wie etwa  
20 metallorganische Verbindungen, in Metalle oder Metalloxide überführt werden, oder es können Halbleitervorläufer(precursor)verbindungen in Halbleiterverbindungen überführt werden. Wenn als metallische Verbindung ein Übergangsmetallprecursor verwendet wird, kann durch Pyrolyse des  
25 befüllten Templats oder auf andere Weise das Polymer entfernt und das Übergangsmetall in den metallischen Zustand überführt werden. Es resultiert ein Array von Metall-beschichteten Mikrokavitäten. Derartige Hybridstrukturen sind für eine Reihe von Anwendungen geeignet, etwa als Mikroküvettenarray in der kombinatorischen Material- und Wirkstoffforschung oder als photonischer Kristall. Die Hybridstrukturen  
30 enthalten vorzugsweise gleichmäßige Poren mit einer Größe, die von der mittleren Porengröße weniger als 5 %, besonders bevorzugt weniger als 1 %, abweicht. Besonders vorteilhaft kann hierbei eine regelmäßige

Anordnung der Poren, beispielsweise in einem hexagonalen, trigonalen oder quadratischen Gitter oder in einem Graphit-Gitter sein, beispielsweise für die Ansteuerbarkeit einzelner Poren.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Verarbeitung von Materialien, die in der Schmelze oder in Lösung bzw. Emulsion flüssig sind und durch geeignete Maßnahmen in einen verfestigten Zustand überführt werden. Hierzu zählen auch Materialien und Materialmischungen, deren Eigenschaften während oder/und nach dem
- 10 Benetzen der Poren des Templats gezielt eingestellt werden können. Dies kann z.B. durch Herbeiführen eines Phasenübergangs geschehen. Ein Phasenübergang kann beispielsweise durch Änderung der stofflichen Zusammensetzung des flüssigen Materials, bevorzugt durch Verdampfen einer flüchtigen Komponente, induziert werden. Eine besonders vorteilhafte
- 15 Methode ist das Herbeiführen eines Phasenübergangs durch eine Temperaturänderung. In diesem Fall kann der Prozess über die Steuerung der Prozesstemperatur genau kontrolliert werden. Ein Phasenübergang kann beispielsweise in Form einer Überführung eines homogenen Materials in einen Zustand, in dem Bereiche unterschiedlicher stofflicher
- 20 Zusammensetzung vorliegen, stattfinden. Ebenso können aus einem homogenen Material amorphe und kristalline Bereiche gebildet werden. Phasenübergänge können aber auch Änderungen elektrischer oder magnetischer Materialeigenschaften betreffen. Ist das flüssige Material eine Materialmischung, kann sich ein Phasenübergang auch durch ein
- 25 verändertes Benetzungsverhalten bezüglich des Porenwandmaterials manifestieren.

- Hohlfasern mit porösen Mantelflächen oder Fasern, deren Innenraum nicht komplett von einer Mantelfläche umschlossen sind, wie beispielsweise
- 30 rinnenartige Fasern, verfügen über vorteilhafte Eigenschaften, beispielsweise ein vergrößertes Oberflächen/Volumen-Verhältnis. Zur Herstellung derartiger Produkte verwendet man als flüssiges Material eine

Materialmischung, die einem Phasenseparationsprozess unterzogen wird. Durch diesen werden in den Mantelflächen der Fasern Bereiche unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung erzeugt. Bevorzugt wird eine Ausführungsform, die zu einem spinodalen Entmischungsprozess führt. Findet eine Entmischung in einer Phase aus einem nichtflüchtigen Material und einem flüchtigen Material statt, bilden sich aus den Regionen, in denen sich das flüchtige Material befand, nach dessen Verschwinden beispielsweise Poren. Das nichtflüchtige Material kann beispielsweise ein Polymer aufweisen, das flüchtige Material beispielsweise ein niedermolekulares Trägermittel. Liegen zwei koexistierende Phasen aus jeweils nichtflüchtigem Material vor, wobei zumindest eine Phase zumindest ein Polymer aufweist, kann eine dieser Phasen selektiv entfernt werden. Dies kann bevorzugt thermisch, chemisch, biologisch, strahleninduziert, photochemisch, durch Plasma, Ultraschall, Mikrowellen oder/und Extraktion mit einem Lösungsmittel erfolgen.

Wird das flüssige Material für einen ausgewählten Zeitraum in einem Zustand belassen, in dem koexistierende Phasen vorliegen und in dem das Material mobil ist, kann eine Reifung der Morphologie stattfinden. Im Falle einer spinodalen Entmischung kann unmittelbar nach Einsetzen der Entmischung ein Zustand vorliegen, in dem beide koexistierende Phasen Grenzflächen zur Porenwand aufweisen und eine feine interpenetrierende Morphologie bilden. Nach einer vorbestimmten Reifungszeit kann eine Situation eingetreten sein, in der beispielsweise eine schalenförmige Morphologie analog zu einer grenzflächenorientierten spinodalen Entmischung vorliegt. Der Reifungsprozess kann zu einem gewählten Zeitpunkt eingefroren werden, beispielsweise durch eine Temperaturänderung. Neben einer weiteren Funktionalisierung, beispielsweise durch selektives Entfernen einer Phase, ist dies auch eine vorteilhafte Methode, Hybridfasern herzustellen. Ein Beispiel für solche Hybrid-Hohlfasern sind solche Hohlfasern, die deren innere Mantelfläche



- 20 -

aus einem chemisch resistenten Material und deren äußere Mantelfläche aus einem mechanisch stabilen Material besteht.

5 Um die Hohlfasern bzw. Nano- oder Mesoröhren ohne das Templat verwenden zu können, muss das Templat nach dem Verfestigen des flüssigen Materials zumindest teilweise selektiv entfernt werden. Das Entfernen des Templats kann thermisch, chemisch, biologisch, strahleninduziert, photochemisch, durch Plasma, Ultraschall, Mikrowellen oder/und Extraktion mit einem Lösungsmittel erfolgen. Vorzugsweise  
10 erfolgt das Entfernen des Templats auf chemischem oder/und thermischem Wege, z.B. durch Behandlung mit sauren oder alkalischen Ätzlösungen, gegebenenfalls unter Erwärmen. Wird als Templat Aluminiumoxid oder Silicium eingesetzt, so erfolgt die Entfernung des Templats z.B. mit einer Lauge, vorzugsweise mit einer wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung oder einer  
15 Säure, vorzugsweise  $H_3PO_4$  für Aluminiumoxid oder  $HF/HNO_3$ -Mischungen für Silicium.

Je nach Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind ungeordnete oder geordnete Hohlfasern oder Hohlfaseranordnungen zugänglich. Die  
20 Hohlfasern können an beiden Enden verschlossen, an einem oder an beiden Enden offen sein. So können erfindungsgemäß hergestellte Hohlfasern zur Herstellung von Vliesen oder Geweben verwendet werden.

Hohlfaseranordnungen werden aufgrund von Adhäsionskräften zwischen  
25 den einzelnen Hohlfasern erhalten. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Hohlfasern der einzelnen Poren über Polymermaterial miteinander verbunden sind, wobei das verbindende Polymermaterial Reste des auf das Templat aufgegebenen, geschmolzenen und anschließend verfestigten Polymers sein oder aus dem Befüllen der zwischen den Hauptporen des  
30 Templats befindlichen Verbindungsporen resultieren kann. Es lassen sich Hohlfaseranordnungen mit einer durch das Templat vorgegebenen Fernordnung mit einer lateralen Ausdehnung bis in den Bereich mehrerer

Quadratzentimeter herstellen. Anordnungen von Hohlfasern stellen nanostrukturierte Oberflächen dar. Derartige Oberflächen weisen spezifische Hafteigenschaften (K. Autumn, Y.A. Liang, S.T. Hsieh, W. Zesch, W.P. Chan, T.W. Kenny, R. Fearing, R.J. Full, Nature 405 (2000), S. 681) sowie spezifische Benetzungseigenschaften (W. Chen, A.Y. Fadeev, M.C. Hsieh, D. Öner, J.P. Youngblood, T.J. McCarthy, Langmuir 15 (1999), S. 7238) auf.

Ebenso können erfindungsgemäße oder erfindungsgemäß hergestellte Hohlfasern oder Anordnungen von Hohlfasern als Bauteile in medizinischen Geräten, z.B. künstlichen Lungen, in der Mikroelektronik als Draht, Kabel oder Kapazität, als Wellenleiter, in der Superleichtbautechnik, in medizinischen Separationstechniken, in der Kapillarelektrophorese, in der Rastersondenmikroskopie, in katalytischen Systemen, in Brennstoffzellen, in Batterien oder in elektrochemischen Reaktionsapparaturen verwendet werden.

Außerdem eignen sich erfindungsgemäße oder erfindungsgemäß hergestellte Hohlfasern oder Anordnungen von Hohlfasern zur Verwendung als Sensorbestandteil, als Mikroreaktor, als Proteinspeicher, als Arzneimittelabgabesystem, als Verbundwerkstoff, als Füllstoff, als mechanische Verstärkung, als Wärmeisolator, als Dielektrikum, als Interlayer-Dielektrikum in der Chipherstellung, als Separationsmedium, als Speichermedium für Gase, Flüssigkeiten oder Partikelsuspensionen oder als Werkstoff in der Bekleidungsindustrie.

In der Bekleidungs-/Textilindustrie können die erfindungsgemäßen Hohlfasern als Wärmeisolatoren in Kleidung oder Schlafsäcken, in photo- oder thermochromer Bekleidung durch Einbetten von Farbstoffen im Röhreninneren oder als Kennzeichner durch Marker im Röhreninneren verwendet werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Figuren und Beispiele näher erläutert, ohne dass sie auf diese Ausführungsformen beschränkt sein soll.

In **Figur 1** sind die verschiedenen Stufen des Benetzens von porösen  
5 Templaten dargestellt. In **Figur 1A** ist ein Templat abgebildet, auf dessen  
Oberseite flüssiges Polymer vorhanden ist. In **Figur 1B** ist zu erkennen,  
dass die Polymerflüssigkeit die Wände der Poren benetzt hat. In **Figur 1C**  
ist der Zustand dargestellt, bei welchem die Polymerflüssigkeit die Poren  
ganz ausfüllt. Der in **Figur 1c** gezeigte Zustand tritt auf, wenn das flüssige  
10 Material zu viel Zeit hatte, um in die Poren einzudringen.

In **Figur 2** ist grafisch dargestellt, bei welchen Gitterkonstanten  
hochgeordneter Porenstrukturen welche Porendurchmesser zugänglich sind.  
Auf der X-Achse ist die Gitterkonstante aufgetragen, auf der Y-Achse der  
15 Porendurchmesser.

In **Figur 3a** ist ein poröses Templat aus Silicium dargestellt, wobei die Poren  
hexagonal angeordnet sind. **Figur 3b** zeigt einen Schnitt durch ein  
derartiges poröses Templat. **Figur 3c** zeigt makroporöses Silicium, dessen  
20 Hauptporen Defektporen aufweisen.

**Figur 4** zeigt ein Templat aus makroporösem Silicium (Porendurchmesser  
700 nm, Porenlänge 100  $\mu$ m), das mit Polymethylmethacrylat (PMMA  
40.000 D) befüllt wurde. **Figur 4a** zeigt einen größeren Bereich, **Figur 4b**  
25 eine einzelne Pore. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Polymer die  
Porenwände mit einem einige zehn Nanometer dicken Film benetzt hat.

**Figur 5a** zeigt ein Bündel parallel angeordneter Polystyrol (PS)-Hohlfasern  
( $M_w = 65.000$  D,  $M_n = 64.000$  D;  $M_w/M_n = 1,02$ ) nach dem selektiven  
30 Entfernen des Templats. **Figur 5b** und **Figur 5c** zeigen jeweils vergrößert die  
Enden der oberen vier parallel angeordneten Hohlfasern. Die Hohlfasern aus  
**Figur 5a** bis **5c** sind mittels des in **Figur 3b** dargestellten Templats aus

porösem Silicium hergestellt worden. Figur 5d zeigt Hohlfasern aus demselben Material, die unter Verwendung von einem kommerziell erhältlichen Templat aus Aluminiumoxid (Whatman Anopore, Durchmesser von ca. 200 nm, Tiefe von 50  $\mu$ m) erhalten wurden. Das Aspektverhältnis der Hohlfasern reproduziert das der Templat-Poren und beträgt 250.

Figur 6 zeigt vier Aufnahmen a bis d von Hohlfasern aus PMMA ( $M_w = 40.300$  D) in unterschiedlicher Vergrößerung nach dem selektiven Entfernen des Templats. Das Templat aus Aluminiumoxid (Whatman Anopore) hatte Poren mit einem Durchmesser von ca. 200 nm und eine Tiefe von 50  $\mu$ m. Das Aspektverhältnis der Hohlfasern beträgt 250.

Die Figuren 7b-d zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Anordnungen von Hohlfasern aus PMMA ( $M_w = 40.300$  D) nach dem selektiven Entfernen eines Templats, das in Figur 7a vor Befüllung gezeigt ist. In der Übersichtsaufnahme 7b sind am linken und rechten Bildrand Fasern zu sehen, die aus Bereichen des Templats hergestellt wurden, in dem die Porenanordnung unregelmäßig war. Die regelmäßige hexagonale Anordnung des Templats wird im mittleren Bereich weitgehend reproduziert. 7c und 7d zeigen Details.

Die Figuren 8b-d zeigen eine Anordnung von Hohlfasern mit einer bimodalen Durchmesser-Verteilung, die durch Verwendung des in Figur 8a gezeigten Templats aus Silicium mit größeren Defektporen erhalten wurde, nach dem selektiven Entfernen des Templats.

Figur 9 zeigt Hohlfasern aus Polyvinylidenfluorid PVDF ( $M_n = 38.000$  D,  $M_w = 100.000$  D;  $T_m = 178$  °C), die durch Einbringen des PVDF bei 200 °C in makroporöses Silicium erhalten wurden. Das Templat wurde teilweise selektiv entfernt. Figur 9a zeigt eine Bruchkante mit in noch nicht entferntes Templat eingebetteten PVDF-Hohlfasern. Figur 9b zeigt eine aufgeschnittene PVDF-Hohlfaser.

**Figur 10** zeigt Hohlfasern aus PMMA (80.000 D)/PS (500.000 D) 5:1, die durch Auftropfen einer Lösung in Dichlormethan auf makroporöses Silicium erhalten wurden. Das obere Ende der Fasern ist offen (a), das untere geschlossen (b).

5

**Figur 11** zeigt poröse Hohlfasern aus Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 500.000 D nach dem selektiven Entfernen des Templats. Diese wurden durch Auftropfen einer 2,4 %igen Polystyrol-Lösung in Dichlormethan auf eine Aluminiumoxidmembran (Whatman Anodise, Durchmesser ca. 200nm, Porentiefe 50 µm) erhalten.

10

**Figur 12** zeigt Polymerhohlfasern nach dem selektiven Entfernen des Templats. Diese wurden durch Auftropfen einer in Dichlormethan gelösten Mischung aus 83 % PMMA (80.000 D) und 17 % Polystyrol (150.000 D) auf makroporöses Silicium, wie in Figur 3c abgebildet, erhalten. Durch Abbildung der Defektporen, die von Hauptporen abgehen, wurden Hohlfasern mit einer rauhen bzw. mit Noppen versehenen Oberfläche erhalten.

15

**Figur 13** zeigt Hohlfasern, die durch Auftropfen einer Lösung aus Polystyrol (8.000 D):Polymethylmethacrylat (3.400 D) 7:3 auf ein mit 3.000 U/min rotierendes Templat (Aluminiumoxid Whatman Anodisc, Porendurchmesser ca. 200 nm, Porentiefe 50 µm) erhalten wurden. Das Templat wurde dann selektiv entfernt.

20

Die **Figuren 14a-d** zeigen Hohlfasern aus PMMA (80.000 D)/PS (500.000 D) 5:1, die durch Auftropfen einer Lösung in Dichlormethan auf makroporöses Silicium unter Ultraschalleinwirkung erhalten wurden, nach dem selektiven Entfernen des Templats. Diese Hohlfasern weisen Poren oder Undulationen der Wandstärke auf.

25

30

**Figur 15** zeigt rinnenförmige Restfasern aus PMMA (800.000 D). Diese wurden durch Auftropfen einer homogenen Lösung aus Polyethylenoxid (900.000 D)/PMMA (800.000 D) 5:1 in Dichlormethan auf eine Aluminiumoxidmembran (Whatman Anodisc, Porendurchmesser ca. 200 nm, Porentiefe 50  $\mu$ m) erhalten. Das befüllte Templat wurde 23 h bei 200 °C getempert und dann mit einer Rate von 150 K/min abgekühlt. Dann wurden zunächst das Templat und anschließend Polyethylenoxid mit Wasser selektiv entfernt.

**Figur 16** zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Polytetrafluorethylen-Nanoröhren. In **Figur 16a** ist eine Anordnung von PTFE-Hohlfasern gezeigt. In **Figur 16b** ist ein Querschnitt entlang der Röhrenachse einer PTFE-Faser zu erkennen.

**Figur 17a** zeigt eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Polystyrol/Palladium-Verbundfaser, aufgenommen mit einer Beschleunigungsspannung von 1 MeV. **Figur 17b** zeigt eine energiedispersive Röntgenmikroanalyse einer einzigen Verbundfaser auf einem Siliciumsubstrat, wobei Palladium nachgewiesen werden kann. In **Figur 17c** sind Elektronenbeugungsmuster einer einzelnen Verbundfaser gezeigt, die von Palladiumkristallen stammen, deren Größe nach der Debye-Scherrer-Methode auf 2 nm abgeschätzt wurde. **Figur 17d** zeigt eine REM-Aufnahme einer Verbundfaser, die 30 min mit Ultraschall behandelt wurde, so dass ein Teil der äußeren Pd-Schicht entfernt und die Morphologie der Verbundfaser, bestehend aus einer inneren PS-Schicht (dunkler Bereich der Nanoröhre links im Bild) und einer äußeren Pd-Schicht (heller Bereich rechts im Bild), sichtbar wurde.

**Figur 18** zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Palladium-Nanoröhren mit verschiedenen Morphologien, die durch Benetzen der Poren eines Aluminiumoxidtemplats mit einer Mischung aus Palladiumacetat, Polylactid und Dichlormethan und anschließende Pyrolyse gemäß Beispiel

15 erhalten wurden. **Figur 18a** zeigt ein Array aus Pd-Nanoröhren. **Figur 18b** zeigt Pd-Nanoröhren mit einer rauen netzartigen und einer glatten porösen Morphologie, die **Figuren 18 c und 18d** Querschnitte durch Pd-Nanoröhren.

5

**Figur 19** zeigt Polyetheretherketon (PEEK)-Nanoröhren. **Figur 19a** zeigt eine Anordnung von PEEK-Nanoröhren, während in **Figur 19b** eine einzelne PEEK-Nanoröhre mit Öffnung zu erkennen ist.

10

### **Beispiel 1: Herstellung eines Templats aus Silicium**

15

Auf einem n-Typ Silicium-Wafer mit  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung wurde mittels Standard-Photolithographie ein Muster aufgetragen. Durch alkalische Ätzung wurden umgekehrt-pyramidale Löcher an der Oberfläche erhalten, die als Ausgangsporen dienen. Unter anodischen Bedingungen und rückwärtige Belichtung wurde der Wafer dann mit Flusssäure geätzt. Die elektronischen Löcher, die durch die rückwärtige Belichtung im Bereich der rückwärtigen Oberfläche entstanden sind, breiten sich durch den gesamten Wafer aus und bedingen die Auflösung des Siliciums an den Spitzen der umgekehrt-pyramidalen Löcher. Es wurde ein Templat erhalten, welches Poren mit einem Durchmesser von 700 nm und einer Porenlänge von 100  $\mu\text{m}$  aufweist.

20

25

### **Beispiel 2: Beschichten der Porenwände von makroporösem Silicium mit Polymethylmethacrylat (PMMA)**

30

Ein Templat aus makroporösem Silicium (Porendurchmesser 700 nm, Porenlänge 100  $\mu\text{m}$ ) wurde zur Reinigung 24 h mit Salpetersäure gereinigt, dann zweimal mit deionisiertem Wasser sowie einmal mit Aceton gewaschen und in einem Heizblock 2 h bei 200 °C im Vakuum ausgeheizt. In einem Argon-Gegenstrom, der verhindern sollte, dass Polymer und Templat mit Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in Kontakt kommen, wurde auf

das Templat PMMA-Pulver aufgebracht. Das PMMA wurde von Polymer Standard Service, Mainz, erhalten ( $M_w = 40.300$  D,  $M_n = 38.100$  D,  $D = 1,06$ ). Es wurde wieder ein Vakuum angelegt und das Polymer 60 min bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  in flüssigem Zustand gehalten, bevor mit einer Kühlrate von 8 K/s auf Raumtemperatur abgeschreckt wurde. Das erhaltene befüllte Templat wurde rasterelektronenmikroskopisch begutachtet. Das gemäß Beispiel 2 hergestellte Templat mit PMMA-beschichteten Poreninnenwänden ist in Figur 4 abgebildet.

**Beispiel 3: Herstellung von Polystyrol (PS)-Hohlfasern durch Einbringen von Polystyrol-Schmelzen**

Poröse Aluminiumoxid-Templates (Whatman Anopore, Durchmesser von ca. 200 nm, Tiefe von  $50\text{ }\mu\text{m}$ ) wurden mit deionisiertem Wasser, Ethanol, Aceton, Chloroform und Hexan in einem Ultraschallbad behandelt. Poröse Silicium-Templates (Porendurchmesser 370 nm, Porentiefe  $40\text{ }\mu\text{m}$ ) wurden mehrere Tage mit Salpetersäure behandelt und anschließend mit entionisiertem Wasser und Aceton gewaschen. Die gereinigten Templates wurden auf einem Heizblock im Vakuum auf eine Temperatur von  $200\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur ausgeheizt. Auf die Oberseiten der erhitzten Templates wurde Polystyrol-Pulver gegeben. Das Polystyrol wurde von Polymer Standard Service, Mainz, erhalten ( $M_w = 65.000$  D;  $M_n = 64.000$  D,  $D = 1,02$ ). Um eine chemische Zerstörung der Polymere zu vermeiden, wurde das Aufbringen des Polymers unter Argon als Schutzgas vorgenommen. Danach wurde die Zelle mit Heizblock und Templates wiederum unter Vakuum gesetzt. Die Temperatur wurde mit  $200\text{ }^\circ\text{C}$  so gewählt, dass die Glasübergangstemperatur des verwendeten Polystyrols deutlich überschritten wurde und die flüssigen Polymere in die Poren eindringen konnten. Nach 20 min wurde der Heizblock mit dem Templat innerhalb von 20 s auf Raumtemperatur abgeschreckt. Zur Entfernung des Templates wurde dieses mit einer wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung behandelt. Sowohl mit Templates aus Silicium als auch aus Aluminiumoxid



- 28 -

wurden Polystyrol-Hohlfasern mit einer Wandstärke von etwa 30 nm erhalten, die jeweils genau die Form der Poren reproduzierte. Die erhaltenen Nanoröhren wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) begutachtet. Die gemäß Beispiel 3 hergestellten Hohlfasern aus Polystyrol  
5 sind in Figur 5 abgebildet.

**Beispiel 4: Herstellung von Polymethylmethacrylat (PMMA)-Hohlfasern durch Einbringen von PMMA-Schmelzen**

10 Die Template wurden, wie in Beispiel 3 beschrieben, gereinigt und ausgeheizt. Auf die Oberseiten der erhitzten Template wurde PMMA-Pulver unter Argon-Schutzgas gegeben. Das PMMA wurde von Polymer Standard Service, Mainz, erhalten ( $M_w = 40.300$  D;  $M_n = 38.100$  D,  $D = 1,06$ ). Nach dem Aufgeben der Polymeren wurde die Zelle mit Heizblock und Templaten  
15 wiederum unter Vakuum gesetzt. Die Temperatur wurde mit  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  so gewählt, dass die Glasübergangstemperatur des verwendeten PMMA deutlich überschritten wurde und das flüssige Polymer in die Poren eindringen konnte. Nach jeweils voreingestellten Zeiträumen wurde der Heizblock mit dem Templat innerhalb von 20 s auf Raumtemperatur  
20 abgeschreckt. Zur Entfernung des Templats wurde dieses mit einer wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung behandelt. Sowohl mit Templaten aus Silicium als auch aus Aluminiumoxid wurden PMMA-Hohlfasern mit einer Wandstärke, die je nach Probe von etwa 15 nm bis 60 nm variierte, erhalten. Die Form der Poren wurde jeweils genau reproduziert. Die  
25 erhaltenen Nanoröhren wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) begutachtet.

In Beispiel 4a wurden PMMA-Hohlfasern durch Verwendung eines kommerziell erhältlichen Aluminiumoxidtemplats mit einem Aspektverhältnis  
30 von 250 erhalten. In Beispiel 4b konnte eine aus PMMA-Hohlfasern bestehende Monodomäne erhalten werden, welche die hexagonale Anordnung der Poren im Templat reproduziert. In Beispiel 4c wurde ein

Templat eingesetzt, welches Defektporen aufwies, die einen deutlich größeren Porendurchmesser als der überwiegende Anteil der Poren haben. Nach Auflösen des Templats zeigte sich deutlich, dass die Hohlfasern sowohl die normalen Poren als auch die Defektporen mit ihrem Außendurchmesser nachgebildet haben. Daraus ergibt sich, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Hohlfasern mit einer äußeren Form hergestellt werden können, die der Form der Poren des Templats entspricht.

In der nachfolgenden Tabelle sind die in den Beispielen 4a-4c gewählten Bedingungen dargestellt:

Beispiel	Templat	Porendurchmesser	Porenlänge	Dauer des Einbringens
Beispiel 4a	Poröses Aluminiumoxid (Whatman Anodisc). Poren nahgeordnet	ca. 200 nm	50 $\mu\text{m}$	120 min
Beispiel 4b	Makroporöses Silicium. Hexagonale Anordnung der Poren	470 nm	50 $\mu\text{m}$	60 min
Beispiel 4c	Makroporöses Silicium. Hexagonale Anordnung der Poren. Dazwischen unregelmäßige Defektporen.	370 nm bzw. ca. 1.000 nm	50 $\mu\text{m}$	120 min

Die gemäß Beispiel 4a hergestellten Hohlfasern aus PMMA sind in Figur 6, die gemäß Beispiel 4b hergestellten Hohlfasern aus PMMA in Figur 7 und

die gemäß Beispiel 4c hergestellten Hohlfasern aus PMMA in Figur 8 abgebildet.

**Beispiel 5: Herstellung von Polyvinylidenfluorid (PVDF)-Hohlfasern durch Einbringen von PVDF-Schmelze in poröse Template**

5

10

15

Polyvinylidenfluorid PVDF 1008 (Solvay,  $M_n = 38.000$  D,  $M_w = 100.000$  D,  $D = 2,6$ ,  $n = 1,42$ ,  $T_g = -40$  °C,  $T_m = 178$  °C) wurde im Argon-Gegenstrom als Granulat auf makroporöses Silicium aufgebracht, das wie in Beispiel 2 beschrieben, gereinigt worden war. Bei einer Temperatur von 210 °C, die deutlich über dem Schmelzpunkt von PVDF lag, wurde PVDF 2 h flüssig gehalten, bevor auf Raumtemperatur abgeschreckt wurde. Nach dem Entfernen des Templates mit wässriger Kalilauge wurden PVDF-Hohlfasern erhalten. Die erhaltenen Nanoröhren wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) begutachtet. Die gemäß Beispiel 5 hergestellten Hohlfasern sind in Figur 9 gezeigt.

20

25

Ein wie oben beschrieben befülltes Templat wurde im Heizblock im Vakuum auf 130 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 1 h getempert. Röntgenexperimente ergaben, dass das Polymer teilkristallin vorlag und die Kristallite orientiert waren. Die Lamellenkristalle waren parallel bzw. die einzelnen Ketten in den Lamellenkristallen senkrecht zur Porenwand angeordnet. Dies lies sich aus der Tatsache schließen, dass im Diffraktogramm lediglich der 200-Reflex sichtbar war, d.h. nur die 200-Netzebene zur Streuung beitrug.

**Beispiel 6: Herstellung von Hohlfasern aus einer Polymermischung, die an einer Seite geschlossen und an einer Seite geöffnet sind**

30

Eine homogene Lösung einer Mischung aus 83 Gew.-% PMMA und 17 Gew.-% PS in Dichlormethan wurde auf ein makroporöses Siliciumtemplat aufgetropft, das wie in Figur 3b gezeigt, Sackporen aufwies. Verwendet

wurde PMMA von Polymer Standard Service ( $M_n = 78.400$  D,  $M_w = 81.800$  D,  $D = 1,03$ ) sowie PS von Fluka ( $M_n = 500.000$  D,  $M_w = 490.000$  D,  $D = 1,03$ ). Das flüssige Material verfestigte sich durch Verdampfen des Lösungsmittels. Das Templat wurde einmal von der Seite, auf der die Poren des Templats geschlossen waren, einmal von der gegenüberliegenden Seite, auf der die Poren des Templats geöffnet waren, mit dem Rasterlektronenmikroskop untersucht. Die gemäß Beispiel 6 hergestellten Hohlfasern sind in Figur 10 gezeigt.

#### 10 **Beispiel 7: Herstellung von porösen Polystyrol (PS)-Nanoröhren**

Eine 2,4 Gew.-%ige Lösung von PS (Fluka,  $M_n = 500.000$ ,  $M_w = 490.000$ ,  $D = 1,03$ ) in Dichlormethan wurde auf eine Aluminiumoxidmembran (Whatman Anodisc, Porendurchmesser ca. 200 nm, Porenlänge 50  $\mu\text{m}$ ) aufgetropft. Das Polymer verfestigte sich durch Verdampfen des Lösungsmittels. Bei diesem Prozess entstanden Poren mit Durchmessern im Bereich von 100 nm in der Mantelfläche der im Templat befindlichen PS-Hohlfasern. Das Templat wurde durch Behandlung mit wässriger Kalilauge entfernt. Die erhaltenen Nanoröhren, die Poren mit Durchmessern von etwa 100 nm in ihrer Mantelfläche aufwiesen, wurden in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) begutachtet. Die gemäß Beispiel 7 hergestellten Hohlfasern sind in Figur 11 gezeigt.

#### 25 **Beispiel 8: Herstellung von Hohlfasern mit rauer Mantelfläche**

Eine homogene Lösung einer Mischung aus 83 Gew.-% PMMA und 17 Gew.-% PS in Dichlormethan wurde auf ein makroporöses Siliciumtemplat aufgetropft, das wie in Figur 3c gezeigt, Hauptporen aufwies, deren Mantelflächen Defektporen aufwiesen. Verwendet wurde ein PMMA von Polymer Standard Service ( $M_n = 78.400$  D,  $M_w = 81.800$  D,  $D = 1,03$ ) sowie PS von Fluka ( $M_n = 154.000$  D,  $M_w = 151.000$  D,  $D = 1,02$ ). Das flüssige Material verfestigte sich durch Verdampfen des Lösungsmittels.

Das Templat wurde mit wässriger Kalilauge selektiv entfernt. Die erhaltene Anordnung von Hohlfasern wies Hohlfasern auf, deren Mantelflächen Strukturen mit Abmessungen im Bereich von 100 nm aufwiesen, die durch Abbildung der Defektporen entstanden sind. Die Begutachtung der Hohlfasern erfolgte mit dem Rasterelektronenmikroskop. Die gemäß Beispiel 8 hergestellten Hohlfasern sind in Figur 12 gezeigt.

**Beispiel 9: Herstellung von Hohlfasern durch Einbringen des flüssigen Materials in ein rotierendes Templat**

10

Eine Lösung von PS (Polymer Standard Service,  $M_n = 7.800$  D,  $M_w = 8.100$  D,  $M_w/M_n = 1,05$ ) und PMMA (Polymer Standard Service  $M_n = 3.190$  D,  $M_w = 3.470$  D,  $M_w/M_n = 1,09$ ) im Verhältnis 70:30 in Dichlormethan wurde auf eine Aluminiumoxidmembran (Whatman Anodisc, Porendurchmesser ca. 200 nm, Porenlänge 50  $\mu\text{m}$ ) aufgetropft, die sich auf einem Spincoater Convac TSR 48/6 befand und während des Auftropfens mit 3000 U/min rotierte. Das Polymer verfestigte sich bei Verdampfen des Lösungsmittels. Das Templat wurde durch Behandlung mit wässriger Kalilauge entfernt. Es wurden Hohlfasern erhalten, die dieselben Abmessungen wie die Poren des Templats besaßen. Die erhaltenen Nanoröhren wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) begutachtet. Die gemäß Beispiel 9 hergestellten Hohlfasern sind in Figur 13 gezeigt.

15

20

**Beispiel 10: Herstellung von Hohlfasern durch Eintropfen von Polymerlösungen unter Ultraschalleinwirkung**

25

30

Eine homogene Lösung einer Mischung aus 83 Gew.-% PMMA und 17 Gew.-% PS in Dichlormethan wurde auf ein makroporöses Siliciumtemplat (Durchmesser der Poren 470 nm, Porenlänge 50  $\mu\text{m}$ ) aufgetropft, wobei sich das Templat in einem Ultraschallbad Sonorex TK52H befand. Verwendet wurde PMMA von Polymer Standard Service ( $M_n = 78.400$  D,

- 33 -

Mw=81.800 D, D=1,03) sowie PS von Fluka (Mn=500.000 D, Mw=490.000 D, D=1,03). Das flüssige Material verfestigte sich durch Verdampfen des Lösungsmittels. Während des Auftropfens sowie die darauf folgenden 5 min wurde Ultraschall auf das Templat angewendet.  
5 Das Templat wurde mit wässriger Kalilauge selektiv entfernt. Die erhaltenen Hohlfasern wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop(REM) begutachtet. Sie weisen periodische Undulationen der Wandstärke auf, erkennbar an den Kontrastschwankungen in den REM-Bildern bzw. periodisch auftretende Poren mit Durchmessern im Bereich von 100 nm.  
10 Die gemäß Beispiel 10 hergestellten Hohlfasern sind in Figur 14 gezeigt.

**Beispiel 11: Herstellung von Hohlfasern mit Bereichen unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung und selektives Entfernen eines dieser Bereiche**

15 Eine Lösung von Polyethylenoxid (PEO, Acros, Lot A010886202, M=900.000) und PMMA (Polymer Standard Service Mp=903.000, Mn=721.000, Mw=790.000, D=1,10) im Verhältnis 5:1 in Dichlormethan wurde auf eine Aluminiumoxidmembran (Whatman Anodisc, Porendurchmesser ca. 200 nm, Porenlänge 50 µm) aufgetropft. Das  
20 Polymer verfestigte sich durch Verdampfen des Lösungsmittels. PEO ist ein wasserlösliches Polymer und kann daher mit Wasser selektiv entfernt werden. Das befüllte Templat wurde bei 200 °C, also über der Verfestigungstemperatur der Komponenten, 23 h in einem Heizblock getempert und dann mit einer Rate von 150 °C/min auf Raumtemperatur  
25 abgeschreckt. Während dieser Prozedur traten ein Entmischungsprozess und Reifungsprozesse der Entmischungsmorphologie auf. Das Templat wurde durch Behandlung mit wässriger Kalilauge entfernt. Anschließend wurden die Fasern zweimal mit Wasser gewaschen. Bei dieser Prozedur  
30 wurde das wasserlösliche PEO vollständig gelöst. Es wurden rinnenförmige kontinuierliche PMMA-Restfasern erhalten, welche mit einem

Rasterelektronenmikroskop (REM) begutachtet wurden. Die gemäß Beispiel 11 hergestellten Hohlfasern sind in Figur 15 gezeigt.

#### **Beispiel 12: Herstellen von Hohlfasern aus Polytetrafluorethylen**

5

Poröse Aluminiumoxid-Template mit einem Porendurchmesser von 460 nm und einer Porentiefe von 40  $\mu\text{m}$  wurden mit deionisiertem Wasser, Ethanol, Aceton, Chloroform und Hexan in einem Ultraschallbad behandelt. Die gereinigten Template wurden in einem Heizblock im Vakuum auf eine Temperatur von 350 °C erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur ausgeheizt. Auf die Oberseiten der erhitzten Template wurde Polytetrafluorethylen-Pulver gegeben. Das Polytetrafluorethylen wurde von Aldrich erhalten und wies laut Hersteller einen Schmelzpunkt von 321 °C auf. Um eine chemische Zerstörung des Polymeren zu vermeiden, wurden das Aufgeben des Polymeren unter Argon als Schutzgas vorgenommen. Nach dem Aufgeben der Polymeren wurde die Zelle mit Heizblock wiederum unter Vakuum gesetzt. Die Temperatur wurde mit 350 °C so gewählt, dass die Schmelztemperatur des verwendeten Polytetrafluorethylen deutlich überschritten wurde und es in die Poren eindringen konnte. Nach 30 min wurde der Heizblock mit dem Templat innerhalb von 20 s auf Raumtemperatur abgeschreckt. Zur Entfernung des Templats wurde dieses mit einer wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung behandelt. Es wurden Polytetrafluorethylen-Hohlfasern mit einer Wandstärke von etwa 30 nm erhalten, die jeweils genau die Form der Poren reproduzierten. Die erhaltenen Nanoröhren wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) begutachtet. Die gemäß Beispiel 12 hergestellten Hohlfasern aus Polytetrafluorethylen sind in Figur 16 abgebildet.

30

**Beispiel 13: Herstellung von Hohlfasern aus Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 800.000 D**

Poröse Aluminiumoxid-Templates mit einem Porendurchmesser von 460 nm  
5 und einer Porentiefe von 40  $\mu\text{m}$  wurden mit deionisiertem Wasser, Ethanol, Aceton, Chloroform und Hexan in einem Ultraschallbad behandelt. Die gereinigten Templates wurden in einem Heizblock im Vakuum auf eine Temperatur von 235 °C erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur ausgeheizt. Auf die Oberseiten der erhitzten Templates wurde Polystyrol-Pulver  
10 gegeben. Das Polystyrol wurde von Polymer Standard Service, Mainz, erhalten ( $M_w = 881.400 \text{ D}$ ,  $M_n = 827.700 \text{ D}$ ,  $D = 1,07$ ). Um eine chemische Zerstörung der Polymeren zu vermeiden, wurden das Aufgeben des Polymeren unter Argon als Schutzgas vorgenommen. Nach dem Aufgeben der Polymeren wurde die Zelle mit Heizblock und Templates wiederum  
15 unter Vakuum gesetzt. Die Temperatur wurde mit 235 °C so gewählt, dass die Glasübergangstemperatur des verwendeten Polystyrols deutlich überschritten wurde und es in die Poren eindringen konnte. Nach 100 min wurde der Heizblock mit dem Templat innerhalb von 20 s auf Raumtemperatur abgeschreckt. Zur Entfernung des Templats wurde dieses  
20 mit einer wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung behandelt. Es wurden Polystyrol-Hohlfasern mit einer Wandstärke von etwa 30 nm erhalten, die jeweils genau die Form der Poren reproduzierten. Die erhaltenen Nanoröhren wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) begutachtet.

25

**Beispiel 14: Herstellung von Pd-funktionalisierten Hohlfasern**

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Funktionalisierung von Hohlfasern verwendet werden. Beispielhaft ist hier die Herstellung von  
30 Palladium/Polymer-Verbundhohlfasern beschrieben, die von Bedeutung für die Katalyse oder Wasserstoffspeicherung sind.



Ein Silicium-Templat (Porendurchmesser 900 nm) wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung benetzt, die gleiche Gewichtsteile Poly-L-Lactid (PLLA) und Palladium-II-Acetat in Dichlormethan als Lösemittel enthielt. Nach Verdampfen des Lösemittels bedeckte ein PLLA/Palladium-II-Acetatfilm die Porenwände. Anschließend wurde das Templat bei 300 °C im Vakuum behandelt. Unter diesen Bedingungen wird PLLA vollständig abgebaut und Palladium in den metallischen Zustand überführt.

In einem zweiten Schritt wurden die Palladium-beschichteten Porenwände mit flüssigem Polystyrol (PS) benetzt, um Kern-Mantel-Fasern mit einer äußeren Pd-Schicht und einer inneren Polymerschicht zu bilden. Figur 17a zeigt eine Transmissionselektronenmikrografie einer Pd/PS-Verbundfaser. Der Außenmantel ist durch Palladiumkristallite mit einer Domänengröße von einigen Nanometern gebildet. Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX) von einzelnen Verbundfasern bestätigte das Vorhandensein von Pd (Figur 17b). Wie erwartet konnten auch die  $K_{\alpha}$ - und  $K_{\beta}$ -Peaks von C sowie die  $L_{\alpha}$ - und  $L_{\beta}$ -Peaks von Pd und ein Signal des Siliciumsubstrats, auf das die Verbundfasern für die Untersuchung aufgebracht wurden, nachgewiesen werden. Elektronenbeugung an einzelnen Verbundfasern bestätigte das Vorhandensein von metallischem Palladium (Figur 17c). Es sind die (111), (200), (220), (311) und (331) Reflexe von kubischem Palladium zu erkennen. Aus Figur 17d geht eindeutig hervor, dass die Verbundfasern aus einer inneren PS-Schicht und einer äußeren Pd-Schicht bestehen. Durch 30minütige Ultraschalleinwirkung wurden Teile der äußeren Pd-Schicht abgesprengt, so dass die innere PS-Schicht freilag. Dies ist aufgrund des chemischen Kontrastes in Figur 17d offensichtlich und wurde durch energiedispersive Röntgenmikroanalyse und Elektronenbeugungsexperimente bestätigt.

### Beispiel 15: Herstellung von Arrays aus Palladium-beschichteten Mikrokavitäten und Palladium-Nanoröhren

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Herstellung von Arrays  
5 metallbeschichteter Mikrokavitäten sowie von Metall-Nanoröhren  
verwendet werden. Die Template werden mit einer Mischung eines  
Metallprecursors und eines selektiv entfernbaren Polymers benetzt, wobei  
in einer vorteilhaften Ausführungsvariante ein Lösungsmittel als  
Trägermaterial dient. Je nach Wahl des Trägermaterials und des selektiv  
10 entfernbaren Polymers kann in einer besonders vorteilhaften  
Ausführungsform des Verfahrens durch eine spinodale Entmischung eine  
feine Phasenmorphologie erzeugt werden. Durch weitere  
Verarbeitungsschritte wird der Metallprecursor in das Metall umgewandelt  
und das Polymer entfernt.

15 Beispielhaft sei die Beschichtung von porösen Aluminiumoxid-Templaten  
beschrieben. Diese wurden, wie in Beispiel 3 beschrieben, gereinigt. Auf  
die Template wurde eine Lösung aus Polylactid und Palladiumacetat in  
Dichlormethan aufgetropft. Durch Verdunsten des Dichlormethans wurde  
20 zunächst eine spinodale Entmischung induziert, dann erstarrte das Material.  
Anschließend wurde das Templat im Vakuum bei Temperaturen bis zu  
350 °C 1 h getempert. Dabei wurden das Polylactid und das Acetat  
vollständig pyrolytisch entfernt und das Palladium, das ursprünglich in der  
Oxidationsstufe +2 vorlag, in metallisches Palladium umgewandelt. Es  
25 resultierte ein Hybridmaterial, in dem die Porenwände des porösen  
Aluminiumoxids mit Palladium-Nanopartikeln beschichtet waren. Um die  
Beschichtung rasterelektronenmikroskopisch untersuchen zu können,  
wurde das Templat mit wässriger KOH entfernt. Figur 18a zeigt einen  
Array so erhaltener Pd-Nanoröhren, Figur 18b Details der Morphologie. Es  
30 ist erkennbar, dass verschiedene Morphologietypen mit verschiedenen  
Rauigkeiten und Porositäten erhalten werden können. Querschnitte durch  
Pd-Nanoröhren werden in den Figuren 18c und 18d gezeigt,

Transmissionselektronenmikroskopie, energiedispersive Röntgenmikroanalyse und Elektronenbeugung ergaben, dass die Röhren aus metallischem Palladium bestanden.

5     **Beispiel 16: Herstellung von Polyetheretherketon-Nanoröhren**

Ein makroporöses Silicium-Templat wurde bei 380 °C mit Poly(oxy-1,4-phenylenoxy-1,4-phenylencarbonyl-1,4-phenylen), einem Polyetheretherketon (PEEK), benetzt. Nach dem Abkühlen wurde das  
10    Templat selektiv entfernt, wobei PEEK-Nanoröhren erhalten wurden, wie in den Figuren 19a und 19b gezeigt.

Durch die vorliegende Erfindung wird ein allgemein anwendbares Verfahren zur Herstellung von Hohlfasern, insbesondere in Form von geordneten  
15    Polymerhohlfaseranordnungen bereitgestellt. Die Hohlfasern können mit jedem beliebigen Polymersystem hergestellt werden, das im Flüssigzustand (z.B. als Schmelze oder Lösung) verarbeitet werden kann. Die Herstellung von Hohlfasern durch Benetzung poröser Template mit Polymer-  
20    enthaltenden Flüssigkeiten kann daher zur Fertigung von Hohlfasern für einen breiten Bereich von Anwendungen in der Nanotechnologie verwendet werden.

### Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Hohlfasern mit einem  
5 Außendurchmesser von 10 nm bis 100  $\mu\text{m}$ , die zumindest ein Polymer enthalten, umfassend die Schritte:
  - (a) Bereitstellen eines porösen Templatmaterials,
  - (b) Einbringen einer zumindest ein Polymer enthaltenden Flüssigkeit in Poren des Templatmaterials derart, dass die  
10 Porenwände mit der Flüssigkeit benetzt werden, die Poren aber nicht vollständig mit Flüssigkeit gefüllt werden,
  - (c) Verfestigen der Flüssigkeit und
  - (d) gegebenenfalls zumindest teilweises Entfernen des Templatmaterials.
- 15 2. Verfahren zur Herstellung von Hohlfasern aus nichtpolymeren Materialien mit Außendurchmessern von 10 nm bis 100  $\mu\text{m}$ , umfassend die Schritte:
  - (a) Bereitstellen eines porösen Templatmaterials,
  - 20 (b) Einbringen einer Flüssigkeit, die zumindest ein Polymer und zumindest ein nichtpolymere Material enthält, in die Poren eines Templatmaterials derart, dass die Porenwände mit der Flüssigkeit benetzt werden, jedoch keine komplette Befüllung der Poren stattfindet,
  - 25 (c) Verfestigen der Flüssigkeit,
  - (d) selektives, zumindest teilweises Entfernen der polymeren Komponenten,
  - (e) gegebenenfalls chemische Umwandlung des in den Poren verbleibenden nichtpolymeren Materials und  
30 (f) gegebenenfalls zumindest teilweises Entfernen des Templatmaterials.

- 40 -

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die Flüssigkeit als Schmelze eines Polymers oder einer  
Mischung von Polymeren, die gegebenenfalls weitere Zusätze  
5 enthält, in die Poren eingebracht wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die Schmelze durch Erhitzen auf eine Temperatur oberhalb der  
Verfestigungstemperatur des Polymers oder der Polymermischung  
10 hergestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
15 dass die Schmelze durch Erhitzen auf eine Temperatur, die  
mindestens 30 % oberhalb der Verfestigungstemperatur des  
Polymers oder der Polymermischung liegt, hergestellt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
20 dass die Flüssigkeit durch Abkühlen der Schmelze verfestigt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
25 dass die Flüssigkeit als Lösung, Suspension oder/und Emulsion eines  
Polymers oder einer Polymermischung, die gegebenenfalls weitere  
Zusätze enthält, in einem Trägermittel oder Trägermittelgemisch in  
die Poren eingebracht wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die Flüssigkeit durch Entfernen des Trägermittels verfestigt wird.
- 5
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die Flüssigkeit zumindest ein Polymer mit durchschnittlichen Molekulargewichten im Zahlenmittel ( $M_n$ ) von mehr als 100.000 D, bevorzugt mehr als 500.000 D, besonders bevorzugt mehr als 1.000.000 D enthält.
- 10
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die Flüssigkeit zumindest ein Polymer mit einer Molekulargewichtsverteilung mit einer Dispersität  $< 2,5$ , bevorzugt  $< 2,0$ , besonders bevorzugt  $< 1,10$  enthält.
- 15
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die Flüssigkeit zumindest eine teilkristalline oder kristalline polymere Komponente enthält und der Kristallinitätsgrad der Hohlaser vorzugsweise durch Tempern des befüllten Templatmaterials über einen gewählten Zeitraum bei einer gewählten Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur und unterhalb der Schmelztemperatur der teilkristallinen oder kristallinen Komponente oder/und durch Abkühlen der Schmelze mit einer gewählten Kühlrate eingestellt wird.
- 20
- 25

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass in dem die Porenwände benetzenden Material  
Phasenübergangsprozesse herbeigeführt werden.
- 5
13. Verfahren nach Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man in der Flüssigkeit die Herbeiführung von  
Entmischungsprozessen bewirkt, wobei Hohlfasern mit Bereichen  
10 unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung hergestellt werden.
14. Verfahren nach Anspruch 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man Entmischungsprozesse zwischen mehreren Polymeren  
15 oder/und zwischen Polymeren und Trägermitteln bewirkt.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Entmischungsprozesse durch Temperaturänderungen  
20 oder/und durch Änderung der Zusammensetzung der Flüssigkeit,  
vorzugsweise durch Verdampfen einer flüchtigen Komponente  
herbeigeführt werden.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15,  
25 dadurch gekennzeichnet,  
dass man in der Flüssigkeit eine Phasenseparation bewirkt und durch  
Tempern bei einer gewählten Temperatur oberhalb der  
Verfestigungstemperatur über einen gewählten Zeitraum eine  
Reifung der Entmischungsmorphologie herbeiführt, wobei dieser  
30 Reifeprozess durch eine Temperaturänderung, vorzugsweise mit  
einer Temperaturänderung von mehr als 10 K/min, besonders  
bevorzugt mehr als 100 K/min, eingefroren wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass durch die Entmischungsprozesse Hohlfasern mit Poren in der  
Faserwand hergestellt werden.
- 5
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Flüssigkeit in ein Templatmaterial eingebracht wird, welches  
rotiert, vorzugsweise mit mehr als 500 U/min, besonders bevorzugt  
mit mehr als 2.000 U/min.
- 10
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass während des Einbringens der Flüssigkeit in das Templatmaterial  
Ultraschall auf die Flüssigkeit einwirkt.
- 15
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man Hohlfasern herstellt, die mindestens zwei koexistierende  
Phasen aufweisen und mindestens eine Phase aus den Hohlfasern  
selektiv entfernt wird, vorzugsweise durch Extraktion, Einwirkung  
von Strahlung, chemischen, biologischen oder thermischen Abbau,  
Einwirkung von Ultraschall oder Kombinationen davon.
- 20
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass ein Templatmaterial eingesetzt wird, das Anordnungen von  
zueinander parallelen Poren aufweist.
- 25



22. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 21,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass ein Templatmaterial eingesetzt wird, das Anordnungen von  
Poren aufweist, deren Länge weniger als 15 %, vorzugsweise  
weniger als 5 %, besonders bevorzugt weniger als 1 %, von der  
mittleren Porenlänge abweicht.
23. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 22,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass ein Templatmaterial eingesetzt wird, das Poren mit einem  
Aspektverhältnis von 1 bis 20.000, vorzugsweise 10 bis 20.000  
und besonders bevorzugt 1.000 bis 20.000, aufweist.
24. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 23,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass ein Templatmaterial eingesetzt wird, welches Poren mit einem  
Porendurchmesser von 10 nm bis 100  $\mu$ m aufweist.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass ein Templatmaterial eingesetzt wird, welches Poren mit einer  
Abweichung vom mittleren Porendurchmesser von  $<5$  %, vorzugsweise von  $<1$  %, aufweist.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass ein Templatmaterial eingesetzt wird, welches eine Porendichte von mehr als  $10^4$  Poren/cm<sup>2</sup>, bevorzugt mehr als  $10^5$  Poren/cm<sup>2</sup>, besonders bevorzugt mehr als  $10^6$  Poren/cm<sup>2</sup>, aufweist.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 26,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass ein Templatmaterial eingesetzt wird, in welchem Poren in  
regelmäßiger Weise, vorzugsweise in einem hexagonalen, trigonalen,  
5 quadratischen Gitter oder in einem Graphit-Gitter, angeordnet sind.
28. Verfahren nach Anspruch 27,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass ein Templatmaterial eingesetzt wird, welches eine  
10 Gitterkonstante aufweist, die weniger als 100 nm, vorzugsweise  
weniger als 10 nm, besonders bevorzugt weniger als 1 nm, größer  
als der mittlere Porendurchmesser ist.
29. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 28,  
15 dadurch gekennzeichnet,  
dass ein Templatmaterial Poren verwendet, ausgewählt aus  
(i) Sackporen,  
(ii) an beiden Enden offenen Poren,  
(iii) von Hauptporen ausgehenden Defektporen mit Porentiefen  
20 kleiner als der Abstand benachbarter Hauptporen und  
Porendurchmessern kleiner als der Porendurchmesser der  
Hauptporen,  
(iv) von Hauptporen ausgehenden Poren, die eine Verbindung  
zwischen verschiedenen Hauptporen bilden,  
25 und Kombinationen davon.
30. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 29,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Wandstärke der Hohlfasern von 1 nm bis 1  $\mu$ m beträgt.

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 30,  
dadurch gekennzeichnet,

dass das Polymer ausgewählt wird aus

- (i) organischen Polymeren, wie Poly(p-xylylen), Polyetherimiden,  
Polyaryletherketonen, Polysulfonen, Poly(phenylensulfiden),  
Polyacrylamiden, Polyimiden, Polyestern, Polyolefinen,  
Polystyrolen, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyethern,  
Polyphenylenen, Polysilanen, Polysiloxanen,  
Polybenzimidazolen, Polybenzthiazolen, Polyoxazolen,  
Polysulfiden, Polyesteramiden, Polyarylenvinylenen,  
Polylactiden, Polyetherketonen, Polyurethanen, Polysulfonen,  
Ormoceren, Polyacrylaten, Siliconen, vollaromatischen  
Copolyestern, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polymethacrylaten, wie  
Polyhydroxymethylmethacrylat oder Polymethylmethacrylat,  
Polyterephthalaten, wie Polyethylenterephthalat oder  
Polybutylenterephthalat, Polymethacrylnitrilen,  
Polyacrylnitrilen, Polyvinylacetaten, Neopren, Buna N,  
Polybutadien und halogenierten Polyolefinen, wie  
Polyvinylidenfluorid oder Polytetrafluorethen, sowie  
Dendrimeren,  
(ii) biologischen Polymeren, wie Polysacchariden, z.B. Cellulose  
(modifiziert oder nichtmodifiziert), Alginaten oder  
Polypeptiden, wie z.B. Collagen,  
(iii) Polymeren, aufgebaut aus zwei oder mehreren verschiedenen  
Wiederholungseinheiten, bevorzugt in Form von  
Blockcopolymeren, Pfropfcopolymeren oder Dendrimeren, und  
(iv) Kombinationen von mehreren organischen Polymeren  
oder/und biologischen Polymeren.

32. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass

- 5 (a) die in das Templatmaterial einzubringende Flüssigkeit  
mindestens eine metallhaltige Verbindung enthält, die  
vorzugsweise ausgewählt wird aus Komponenten; die
- 10 (i) ein Metall, insbesondere Platin, Palladium, Gold, Silber,  
Nickel, Rhodium, Ruthenium, Mangan, Titan oder  
Chrom, ein anderes Hauptgruppen- oder  
Übergangsmetall oder Kombinationen aus  
verschiedenen Metallen enthalten,
- 15 (ii) eine metallorganische Verbindung oder eine sonstige  
metallhaltige Verbindung, insbesondere Platin,  
Palladium, Gold, Silber, Nickel, Rhodium, Ruthenium,  
Mangan, Titan oder Chrom, ein anderes Hauptgruppen-  
oder Übergangsmetall oder Kombinationen aus  
verschiedenen Metallen enthalten,
- 20 (iii) Halbleitermaterialien,  
(iv) Legierungen aus Halbleitermaterialien und/oder  
(v) Vorläuferverbindungen für Halbleitermaterialien sind,
- 25 (b) die metallhaltigen Verbindungen gegebenenfalls mittels  
geeigneter Methoden, vorzugsweise chemischer, biologischer,  
thermischer oder/und photochemischer Verfahren oder/und  
durch Einwirkung von Strahlung oder/und Plasma  
umgewandelt werden.

33. Verfahren nach Anspruch 32,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Umwandlung die Überführung der metallhaltigen  
30 Verbindung, beispielsweise einer metallorganischen Verbindung, in  
ein Metall oder Metalloxid umfasst.

34. Verfahren nach Anspruch 32,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die Umwandlung die Überführung der metallhaltigen  
Verbindung, beispielsweise einer Halbleitervorläuferverbindung, in  
5 eine Halbleiterverbindung umfasst.
35. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 34,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass nach dem Verfestigen der Flüssigkeit das Templatmaterial  
10 thermisch, chemisch, biologisch, strahleninduziert, photochemisch,  
durch Plasma, Ultraschall, Mikrowellen- oder/und Extraktion mit  
einem Lösungsmittel zumindest teilweise abgebaut wird.
36. Poröse Materialien, vorzugsweise Polymermembranen, Metalloxide,  
15 Keramiken, Metalle oder Halbmetalle sowie Halbleiter, besonders  
bevorzugt Aluminiumoxid oder Silicium, erhältlich nach einem der  
Ansprüche 1 bis 35,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die Innenwände ihrer Poren zumindest teilweise mit einem  
20 festen Material, welches zumindest ein Polymer enthält, beschichtet  
sind.
37. Poröse Materialien, vorzugsweise Polymermembranen, Metalloxide,  
Keramiken, Metalle oder Halbmetalle sowie Halbleiter, besonders  
25 bevorzugt Aluminiumoxid oder Silicium, erhältlich nach einem der  
Ansprüche 1 bis 35,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die Innenwände ihrer Poren mit einem nichtpolymeren Material,  
insbesondere mit einem Metalloxid und/oder einem Metall,  
30 vorzugsweise in Form von Partikeln mit Abmessungen  $< 50$  nm,  
besonders bevorzugt mit Nanopartikeln aus einem Metalloxid  
oder/und einem Metall mit Abmessungen  $< 3$  nm, beschichtet sind.

38. Hohlfasern mit einem Außendurchmesser von 10 nm bis 100  $\mu$ m, die zumindest ein Polymer enthalten, erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 35.
- 5 39. Hohlfasern mit einem Außendurchmesser von 10 nm bis 100  $\mu$ m, die zumindest ein nichtpolymeres Material enthalten, erhältlich nach einem der Ansprüche 2 bis 35.
- 10 40. Hohlfasern nach Anspruch 38 oder 39,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass ihr Durchmesser über die gesamte Länge konstant ist.
- 15 41. Hohlfasern nach einem der Ansprüche 38 bis 40,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass beide Faserenden offen sind, ein Faserende offen ist oder beide Faserenden verschlossen sind und ein Hohlraum eingeschlossen wird.
- 20 42. Hohlfasern nach einem der Ansprüche 38 bis 41,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass ihre Mantelflächen Poren aufweisen, vorzugsweise mit Porendurchmessern von weniger als 500 nm, besonders bevorzugt von weniger als 100 nm, ganz besonders bevorzugt von weniger als 10 nm.
- 25 43. Hohlfasern nach einem der Ansprüche 38 bis 42,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass sie eine raue oder/und strukturierte Mantelfläche aufweisen.

- 50 -

44. Hohlfasern nach einem der Ansprüche 38 bis 43,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass ihre spezifische Oberfläche  $> 10 \text{ m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise  $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$ , besonders bevorzugt  $> 500 \text{ m}^2/\text{g}$ , ist.
- 5
45. Hohlfasern nach einem der Ansprüche 38 bis 44,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass ihr Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis  $> 100 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ,  
vorzugsweise  $> 1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , besonders bevorzugt  $> 10.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ,  
10 ist.
46. Hohlfasern nach einem der Ansprüche 38 bis 45,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass ihr Aspektverhältnis  $\geq 100$ , vorzugsweise  $\geq 1.000$ , besonders  
15 bevorzugt  $\geq 10.000$ . ist.
47. Hohlfasern nach einem der Ansprüche 38 bis 46,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Innenseite oder/und die Außenseite ihrer Mantelfläche mit  
20 einem weiteren Material oder einer weiteren Materialmischung  
beschichtet ist, vorzugsweise durch chemische  
Gasphasenabscheidung, physikalische Gasphasenabscheidung,  
Bedampfung, Besputtern, Laserablation oder Benetzung, stromlose  
Abscheidung oder/und Elektrodeposition.
- 25
48. Hohlfasern nach einem der Ansprüche 38 bis 47,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass ihr Innenvolumen mit einem weiteren Material oder einer  
weiteren Materialmischung ganz oder teilweise befüllt ist,  
30 vorzugsweise durch chemische Gasabscheidung, physikalische  
Gasabscheidung, stromlose Abscheidung oder/und Elektrodeposition.

49. Hohlfasern nach einem der Ansprüche 38 bis 48,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass sie zumindest zwei verschiedene Polymere in ausgewählten  
Mischungsverhältnissen enthalten.
- 5
50. Hohlfasern nach einem der Ansprüche 38 bis 49,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass sie Bereiche unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung  
aufweisen, bevorzugt schalenartige Morphologien, besonders  
bevorzugt interpenetrierende Morphologien.
- 10
51. Hohlfasern nach einem der Ansprüche 38 bis 50,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass sie eine teilweise offene Mantelfläche enthalten, die in Richtung  
der Faserachse die Länge der Faser aufweist, aber nicht den  
gesamten Umfang der Mantelfläche ausfüllt.
- 15
52. Hohlfasern nach einem der Ansprüche 38 bis 51,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass sie mindestens eine teilkristalline oder kristalline Komponente  
enthalten und der Kristallinitätsgrad  $< 40\%$ , bevorzugt  $< 10\%$ ,  
besonders bevorzugt  $< 5\%$ , ist.
- 20
53. Hohlfasern nach einem der Ansprüche 38 bis 52,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass sie mindestens eine teilkristalline oder kristalline Komponente  
enthalten und der Kristallinitätsgrad  $> 40\%$ , bevorzugt  $> 60\%$ ,  
besonders bevorzugt  $> 85\%$ , ist.
- 25
54. Anordnungen von Hohlfasern, die mehrere Hohlfasern nach einem  
der Ansprüche 38 bis 53 enthalten.
- 30



55. Anordnungen von Hohlfasern nach Anspruch 54,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass mehrere Hohlfasern parallel angeordnet sind.
- 5 56. Anordnungen von Hohlfasern nach Anspruch 55,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass mehrere Hohlfasern durch parallele Anordnung eine  
freistehende Membran bilden oder parallel auf einem Substrat  
befestigt sind.
- 10 57. Anordnungen nach einem der Ansprüche 54 bis 56, die sich durch  
eine regelmäßige Anordnung der Hohlfasern, vorzugsweise in einem  
hexagonalen, trigonalen, quadratischen Gitter oder in einem Graphit-  
Gitter, auszeichnen.
- 15 58. Anordnungen nach einem der Ansprüche 54 bis 57, die eine Fläche  
von mehr als  $25 \mu\text{m}^2$ , vorzugsweise von mehr als  $500 \mu\text{m}^2$ ,  
besonders bevorzugt von mehr als  $1 \text{ cm}^2$ , aufweisen.
- 20 59. Anordnungen nach einem der Ansprüche 54 bis 58,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass
- (i) die Öffnungen der Hohlfasern auf einer Seite der Anordnung  
geöffnet sind,
- 25 (ii) die Öffnungen der Hohlfasern auf beiden Seiten der  
Anordnung geöffnet sind oder/und
- (iii) die Öffnungen der Hohlfasern auf beiden Seiten der  
Anordnung geschlossen sind.
- 30 60. Anordnungen nach einem der Ansprüche 54 bis 59,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die Anordnungen beidseitig mit Substraten verbunden sind.

- 53 -

61. Anordnungen nach einem der Ansprüche 54 bis 60,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Hohlfasern in eine Matrix eingebettet sind.
- 5 62. Anordnungen nach einem der Ansprüche 54 bis 61,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der mittlere Abstand der Hohlfasern Werte zwischen dem  
zweifachen Radius der Hohlfasern und  $100\ \mu\text{m}$  annimmt.
- 10 63. Anordnungen von Hohlfasern nach einem der Ansprüche 54 bis 62,  
welche Hohlfasern mit einer Abweichung von der mittleren  
Fasergröße von  $<5\%$ , vorzugsweise  $<1\%$ , aufweisen.
- 15 64. Anordnungen von Hohlfasern nach einem der Ansprüche 54 bis 63,  
welche eine Hohlfaserdichte von mehr als  $10^5$  Fasern/ $\text{cm}^2$ , bevorzugt  
mehr als  $10^6$  Fasern/ $\text{cm}^2$ , besonders bevorzugt mehr als  $10^7$   
Fasern/ $\text{cm}^2$ , aufweisen.
- 20 65. Anordnungen von Hohlfasern nach einem der Ansprüche 54 bis 64,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie gezielt eingebrachte Defektstellen enthalten.
- 25 66. Anordnungen von Hohlfasern nach einem der Ansprüche 54 bis 65,  
bei denen die Hohlfasern untereinander stofflich verbunden sind,  
vorzugsweise durch kurze, senkrecht zur Faserachse der Hohlfasern  
verlaufende Fasersegmente.
- 30 67. Pulver, die aus Hohlfasern nach einem der Ansprüche 38 bis 53  
bestehen.
68. Verwendung der Hohlfasern nach einem der Ansprüche 38 bis 53  
zur Herstellung von Vliesen oder Geweben.

69. Verwendung der Hohlfasern nach einem der Ansprüche 38 bis 53 als Bauteil in medizinischen Geräten, z.B. künstlichen Lungen, in der Mikroelektronik als Draht, Kabel, Wellenleiter oder Kapazität, in der Superleichtbautechnik, in medizinischen Separationstechniken, in der Kapillarelektrophorese, in der Rastersondenmikroskopie, in katalytischen Systemen, in Brennstoffzellen, in Batterien oder in elektrochemischen Reaktionsapparaturen.
70. Verwendung der Hohlfasern nach einem der Ansprüche 38 bis 53 als Sensorbestandteil, als Mikroreaktor, als Proteinspeicher, als Arzneimittelabgabesystem, als Verbundwerkstoff, als Füllstoff, als mechanische Verstärkung, als Wärmeisolator, als Dielektrikum, als piezoelektrisches Stellelement, als Interlayer-Dielektrikum in der Chipherstellung, als Separationsmedium, als Speichermedium für Gase, Flüssigkeiten oder Partikelsuspensionen oder als Werkstoff in der Bekleidungsindustrie.
71. Verwendung von porösen Materialien nach Anspruch 36 als Mikroküvettenarray in der kombinatorischen Chemie und der kombinatorischen Materialforschung.
72. Verwendung von porösen Materialien nach Anspruch 36 als Bauteil in medizinischen Geräten, z.B. künstlichen Lungen, in der Superleichtbautechnik, in medizinischen Separationstechniken, in der Kapillarelektrophorese, in der Rastersondenmikroskopie, in katalytischen Systemen, in Brennstoffzellen, in Batterien oder in elektrochemischen Reaktionsapparaturen, als Sensorbestandteil, als Mikroreaktor, als Proteinspeicher, als Arzneimittelabgabesystem, als Verbundwerkstoff, als Füllstoff, als mechanische Verstärkung, als Wärmeisolator, als Dielektrikum, als piezoelektrisches Stellelement, als Interlayer-Dielektrikum in der Chipherstellung, als Separationsmedium, als Speichermedium für Gase, Flüssigkeiten

- 55 -

oder Partikelsuspensionen, als Werkstoff in der Bekleidungsindustrie oder als funktionalisierte Oberfläche mit spezifischen Adhäsions-, Haft- und Benetzungseigenschaften.

- 5      73.    Verwendung von Anordnungen von Hohlfasern nach einem der Ansprüche 54 bis 66 als Mikroküvettenarray in der kombinatorischen Chemie und der kombinatorischen Materialforschung.
- 10      74.    Verwendung von Anordnungen von Hohlfasern nach einem der Ansprüche 54 bis 66 als Bauteil in medizinischen Geräten, z.B. künstlichen Lungen, in der Superleichtbautechnik, in medizinischen Separationstechniken, in der Kapillarelektrophorese, in der Rastersondenmikroskopie, in katalytischen Systemen, in Brennstoffzellen, in Batterien oder in elektrochemischen
- 15      Reaktionsapparaturen, als Sensorbestandteil, als Mikroreaktor, als Proteinspeicher, als Arzneimittelabgabesystem, als Verbundwerkstoff, als Füllstoff, als mechanische Verstärkung, als Wärmeisolator, als Dielektrikum, als piezoelektrisches Stellelement, als Interlayer-Dielektrikum in der Chipherstellung, als
- 20      Separationsmedium, als Speichermedium für Gase, Flüssigkeiten oder Partikelsuspensionen, als Werkstoff in der Bekleidungsindustrie oder als funktionalisierte Oberfläche mit spezifischen Adhäsions-, Haft- und Benetzungseigenschaften.

25

## GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 28 August 2003 (28.08.03) eingegangen;  
ursprüngliche Ansprüche 71-72 geändert; alle weiteren Ansprüche unverändert (2 Seiten)]

69. Verwendung der Hohlfasern nach einem der Ansprüche 38 bis 53 als Bauteil in medizinischen Geräten, z.B. künstlichen Lungen, in der Mikroelektronik als Draht, Kabel, Wellenleiter oder Kapazität, in der Superleichtbautechnik, in medizinischen Separationstechniken, in der Kapillarelektrophorese, in der Rastersondenmikroskopie, in katalytischen Systemen, in Brennstoffzellen, in Batterien oder in elektrochemischen Reaktionsapparaturen.
70. Verwendung der Hohlfasern nach einem der Ansprüche 38 bis 53 als Sensorbestandteil, als Mikroreaktor, als Proteinspeicher, als Arzneimittelabgabesystem, als Verbundwerkstoff, als Füllstoff, als mechanische Verstärkung, als Wärmeisolator, als Dielektrikum, als piezoelektrisches Stellelement, als Interlayer-Dielektrikum in der Chipherstellung, als Separationsmedium, als Speichermedium für Gase, Flüssigkeiten oder Partikelsuspensionen oder als Werkstoff in der Bekleidungsindustrie.
71. Verwendung von porösen Materialien nach Anspruch 36 oder 37 als Mikroküvettenarray in der kombinatorischen Chemie und der kombinatorischen Materialforschung.
72. Verwendung von porösen Materialien nach Anspruch 36 oder 37 als Bauteil in medizinischen Geräten, z.B. künstlichen Lungen, in der Superleichtbautechnik, in medizinischen Separationstechniken, in der Kapillarelektrophorese, in der Rastersondenmikroskopie, in katalytischen Systemen, in Brennstoffzellen, in Batterien oder in elektrochemischen Reaktionsapparaturen, als Sensorbestandteil, als Mikroreaktor, als Proteinspeicher, als Arzneimittelabgabesystem, als Verbundwerkstoff, als Füllstoff, als mechanische Verstärkung, als Wärmeisolator, als Dielektrikum, als piezoelektrisches Stellelement, als Interlayer-Dielektrikum in der Chipherstellung, als Separationsmedium, als Speichermedium für Gase, Flüssigkeiten

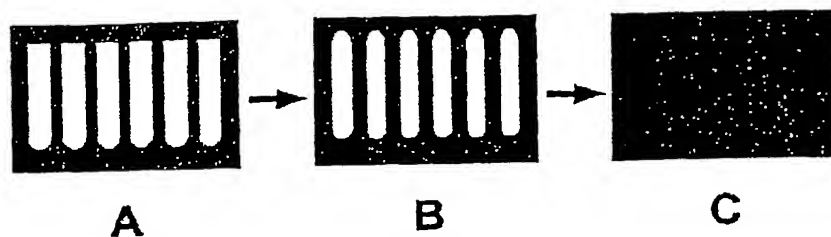
oder Partikelsuspensionen, als Werkstoff in der Bekleidungsindustrie oder als funktionalisierte Oberfläche mit spezifischen Adhäsions-, Haft- und Benetzungseigenschaften.

5 73. Verwendung von Anordnungen von Hohlfasern nach einem der Ansprüche 54 bis 66 als Mikroküvettenarray in der kombinatorischen Chemie und der kombinatorischen Materialforschung.

10 74. Verwendung von Anordnungen von Hohlfasern nach einem der Ansprüche 54 bis 66 als Bauteil in medizinischen Geräten, z.B. künstlichen Lungen, in der Superleichtbautechnik, in medizinischen Separationstechniken, in der Kapillarelektrophorese, in der Rastersondenmikroskopie, in katalytischen Systemen, in Brennstoffzellen, in Batterien oder in elektrochemischen  
15 Reaktionsapparaturen, als Sensorbestandteil, als Mikroreaktor, als Proteinspeicher, als Arzneimittelabgabesystem, als Verbundwerkstoff, als Füllstoff, als mechanische Verstärkung, als Wärmeisolator, als Dielektrikum, als piezoelektrisches Stellelement, als Interlayer-Dielektrikum in der Chipherstellung, als  
20 Separationsmedium, als Speichermedium für Gase, Flüssigkeiten oder Partikelsuspensionen, als Werkstoff in der Bekleidungsindustrie oder als funktionalisierte Oberfläche mit spezifischen Adhäsions-, Haft- und Benetzungseigenschaften.

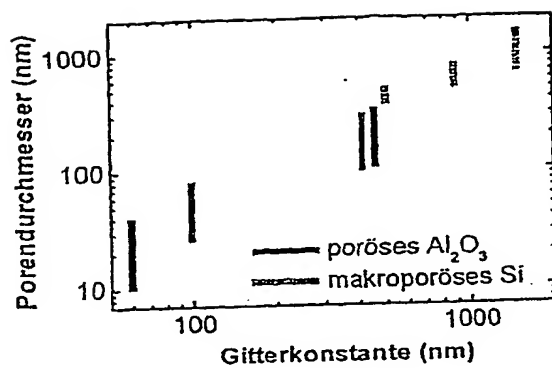
25

Figur 1



- 2/19 -

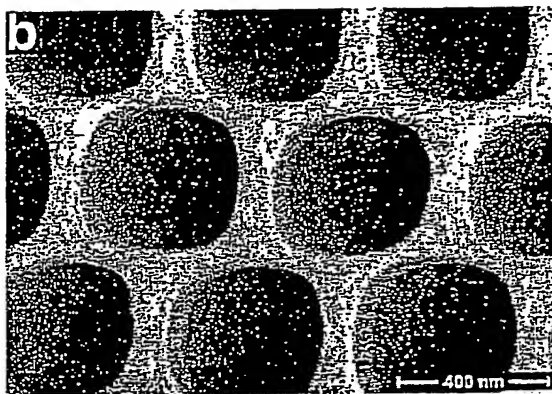
Figur 2



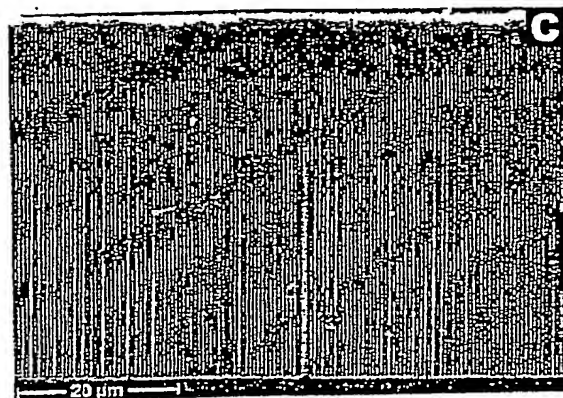


Figur 3

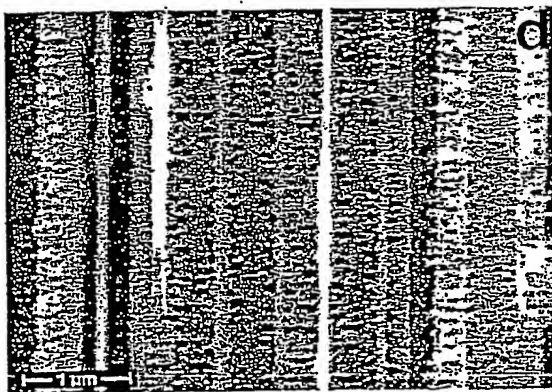
Figur 3a



Figur 3b

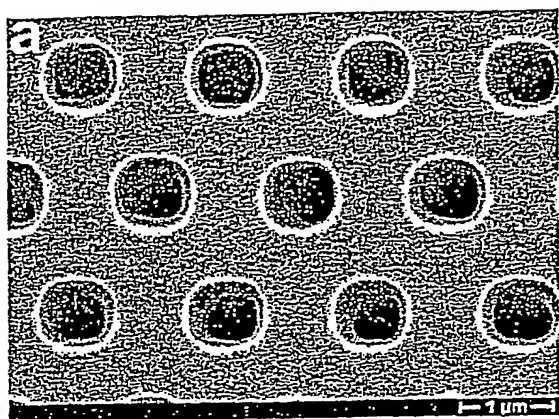


Figur 3c

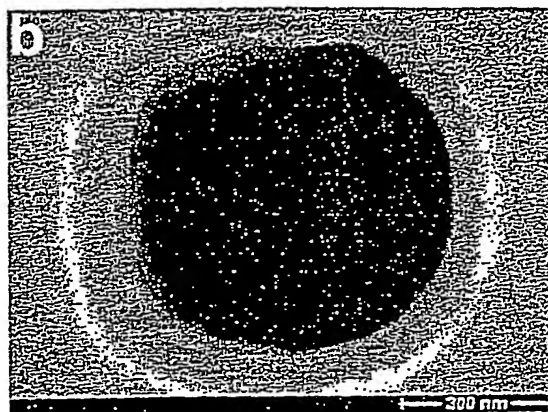


Figur 4

Figur 4a

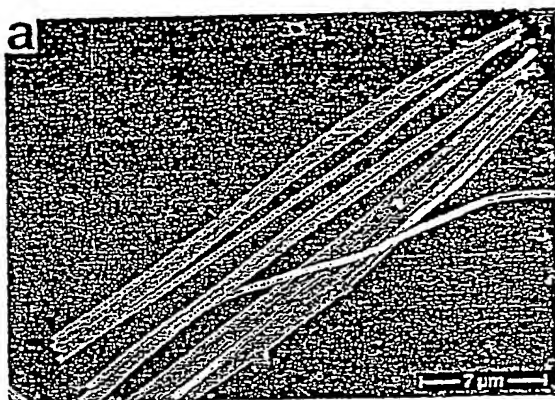


Figur 4b

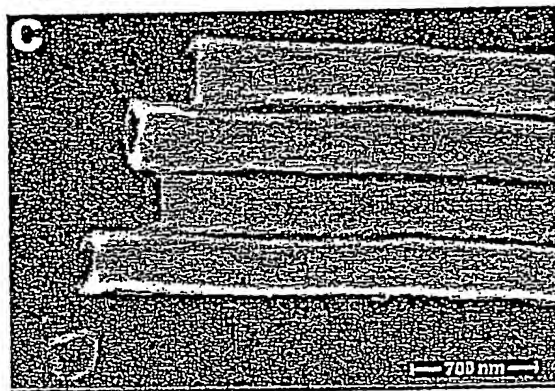
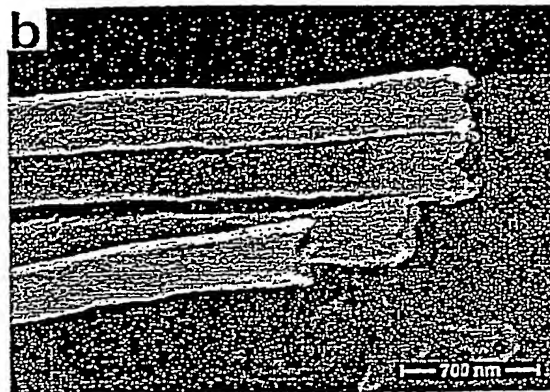


Figur 5

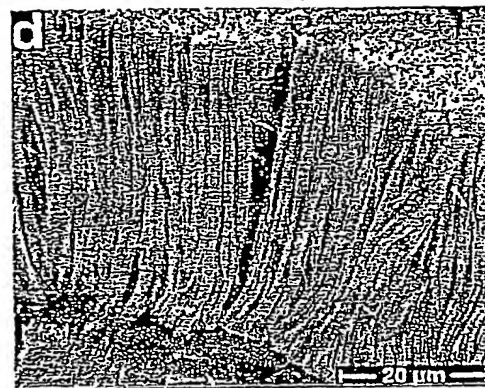
Figur 5a



Figur 5b



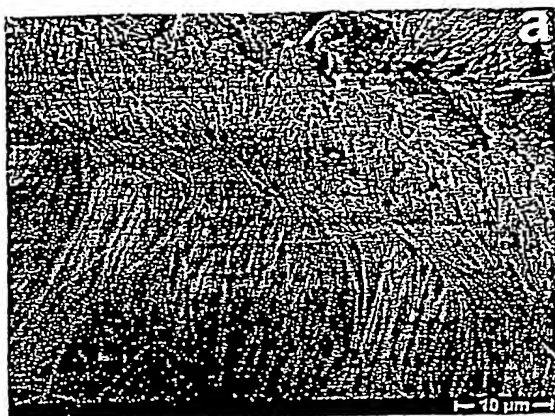
Figur 5c



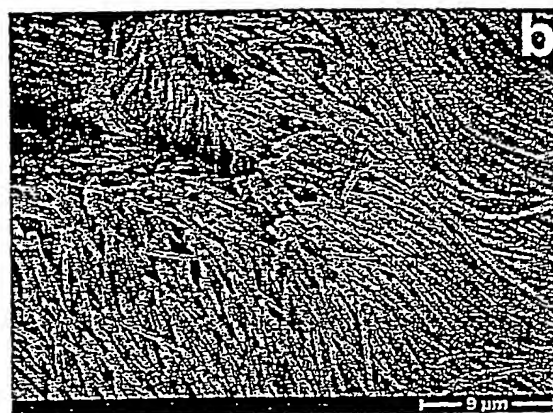
Figur 5d

Figur 6

Figur 6a



Figur 6b



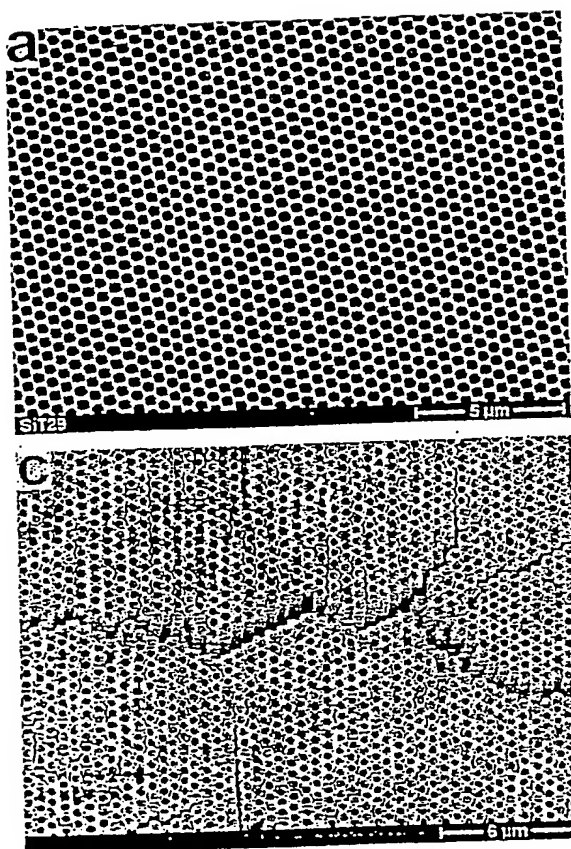
Figur 6c



Figur 6d

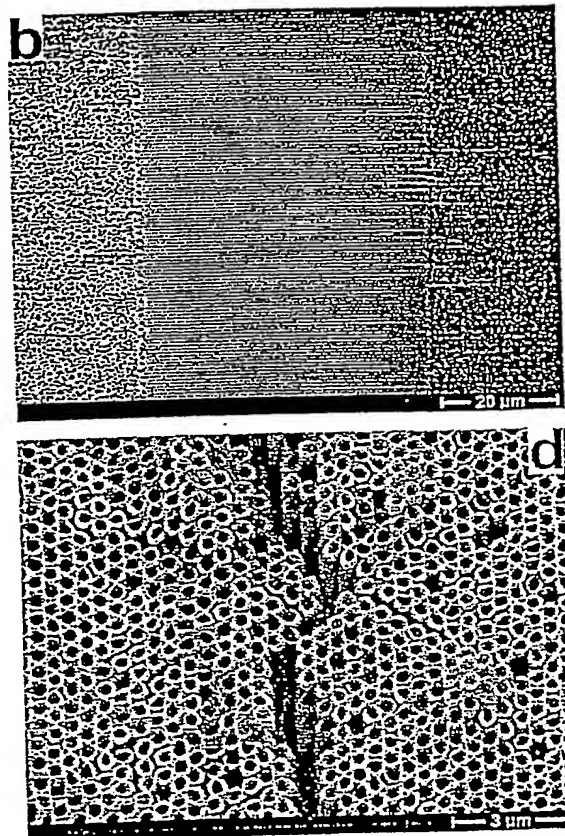
Figur 7

Figur 7a

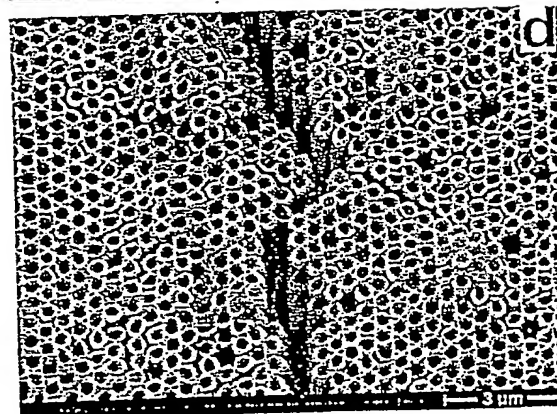


Figur 7c

Figur 7b

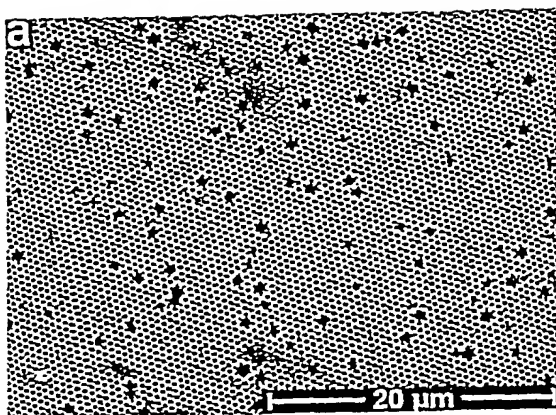


Figur 7d

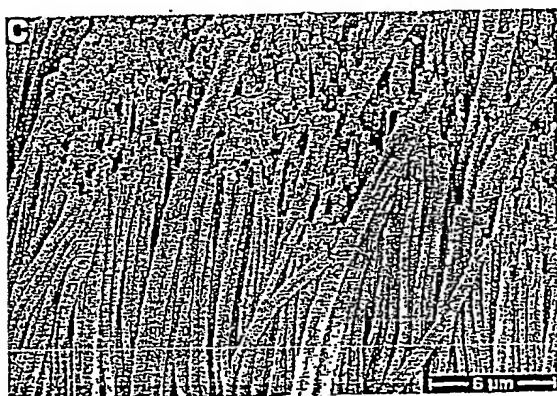
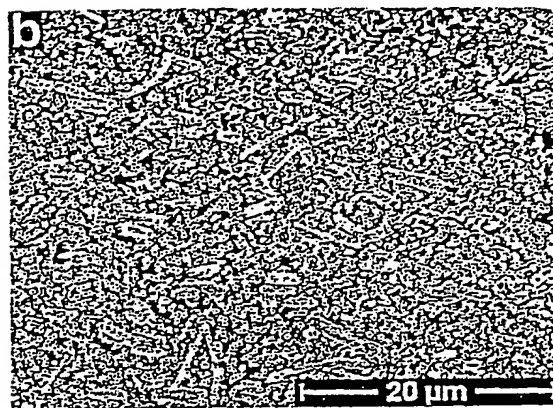


Figur 8

Figur 8a



Figur 8b



Figur 8c



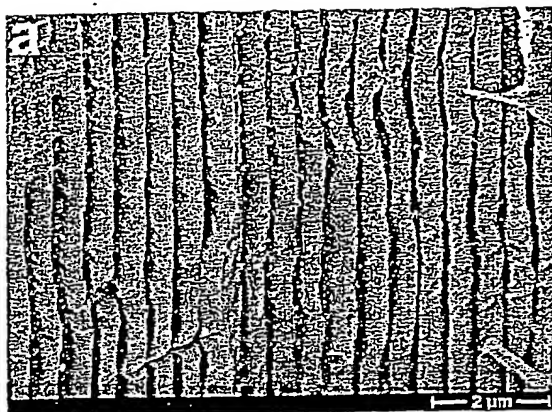
Figur 8d



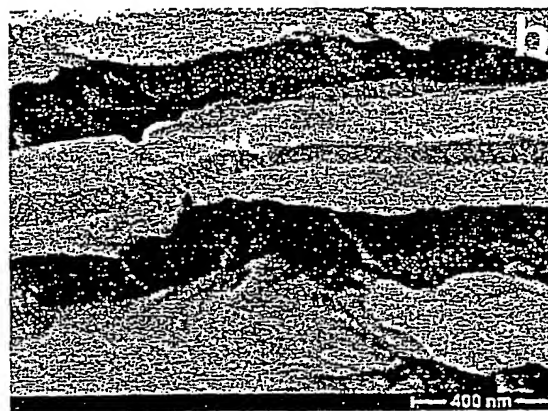
- 9/19 -

Figur 9

Figur 9a



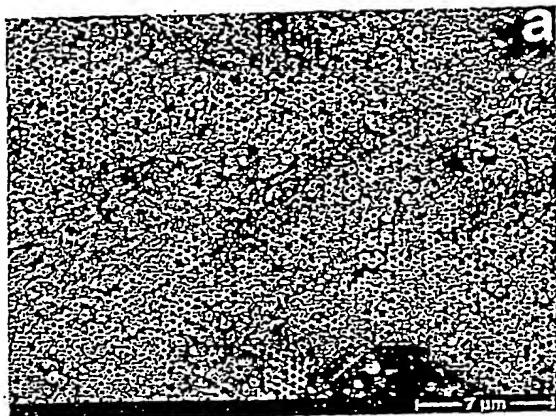
Figur 9b



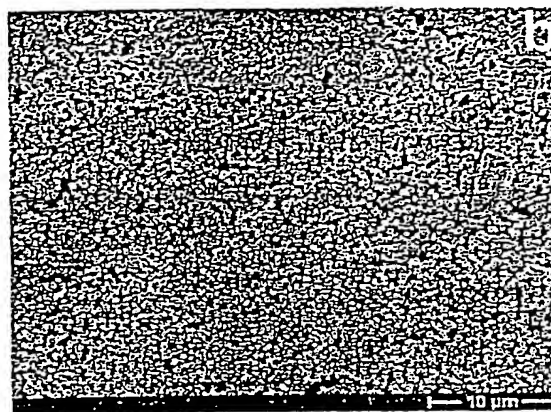
- 10/19 -

Figur 10

Figur 10a



Figur 10b





Figur 11

Figur 11a



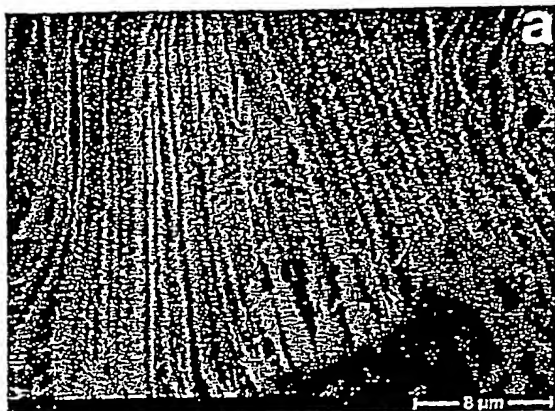
Figur 11b



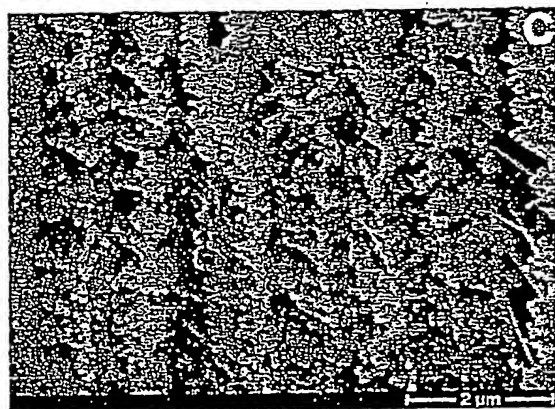
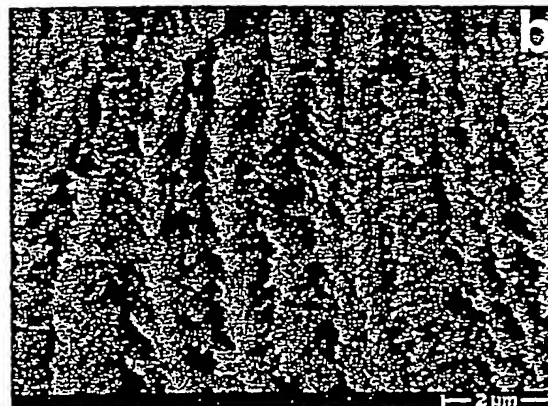
- 12/19 -

Figur 12

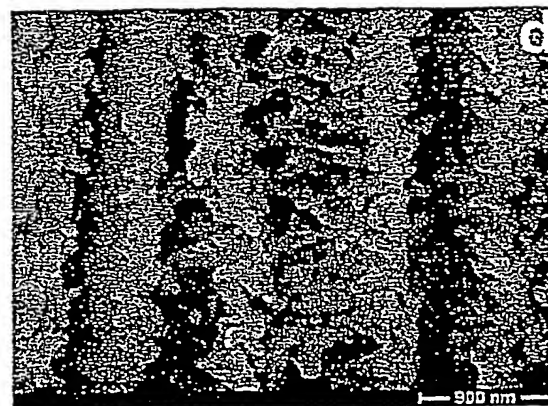
Figur 12a



Figur 12b



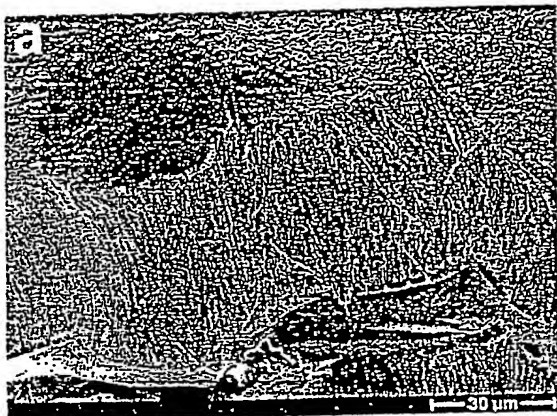
Figur 12c



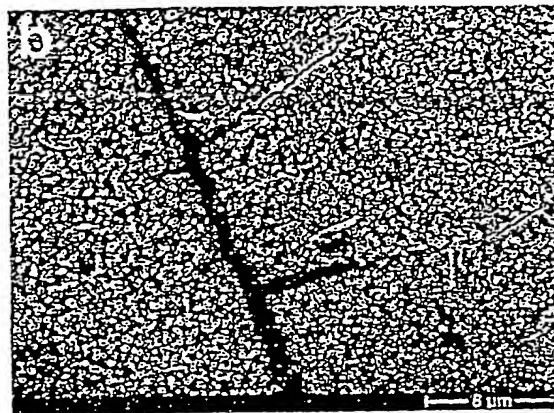
Figur 12d

Figur 13

Figur 13a

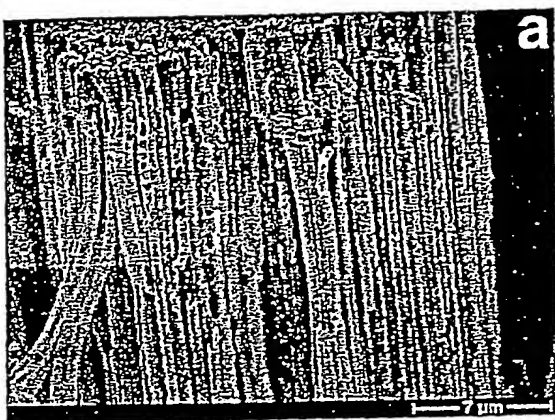


Figur 13b

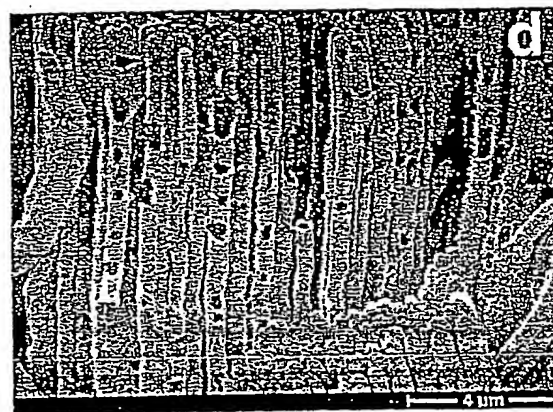
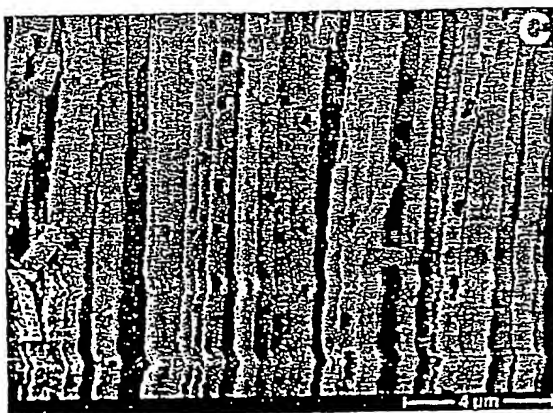
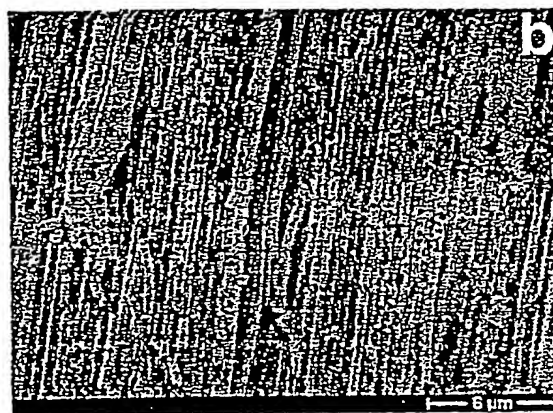


Figur 14

Figur 14a



Figur 14b

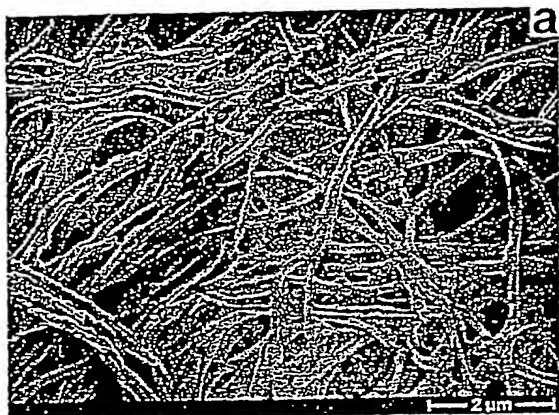


Figur 14c

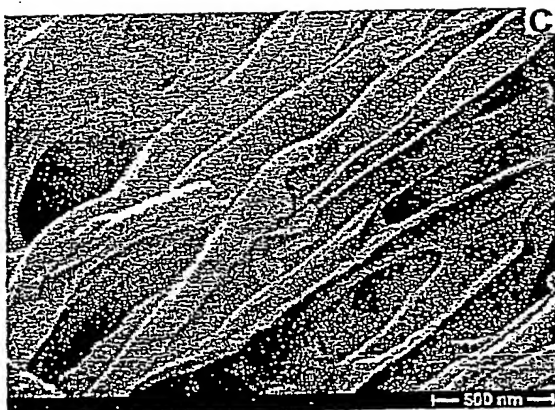
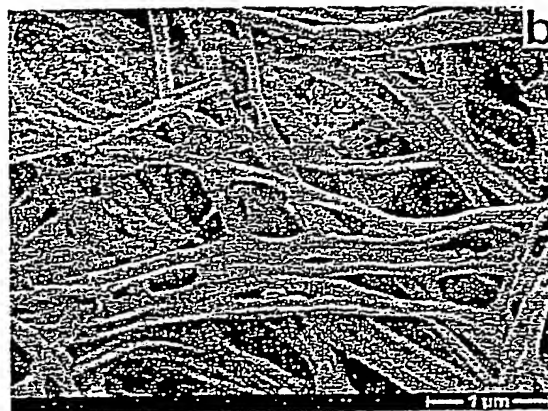
Figur 14d

Figur 15

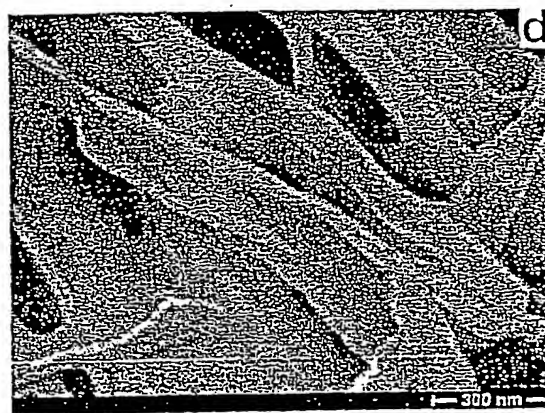
Figur 15a



Figur 15b



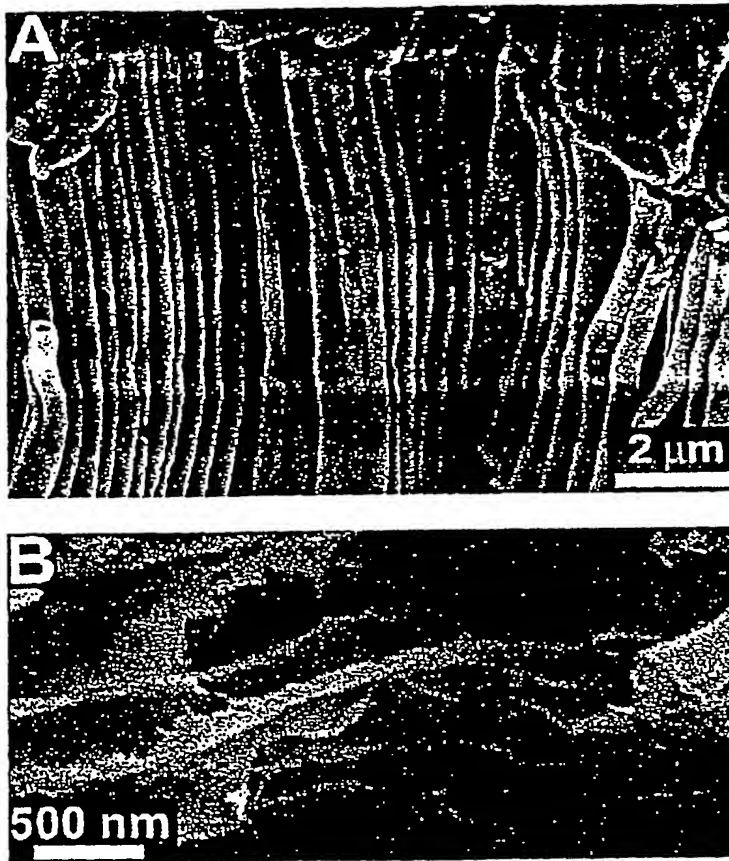
Figur 15c



Figur 15d

Figur 16

Figur 16a

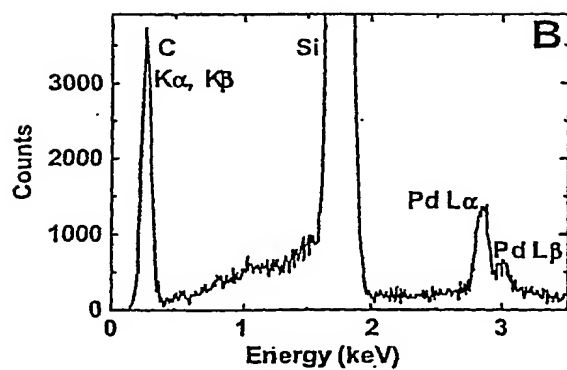
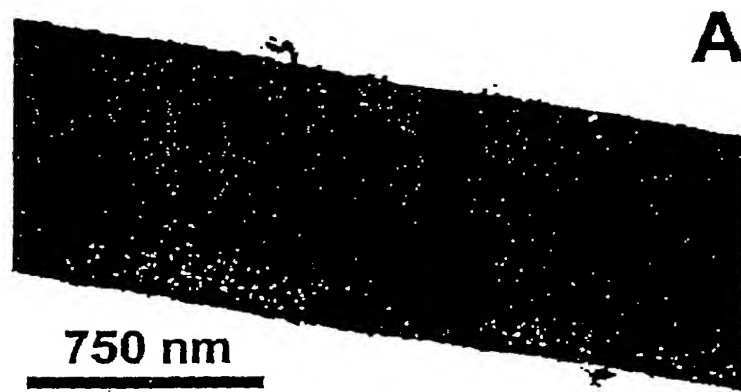


Figur 16b

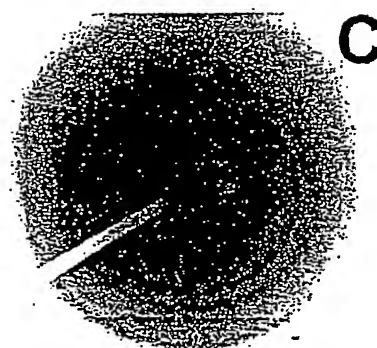
- 17/19 -

Figur 17

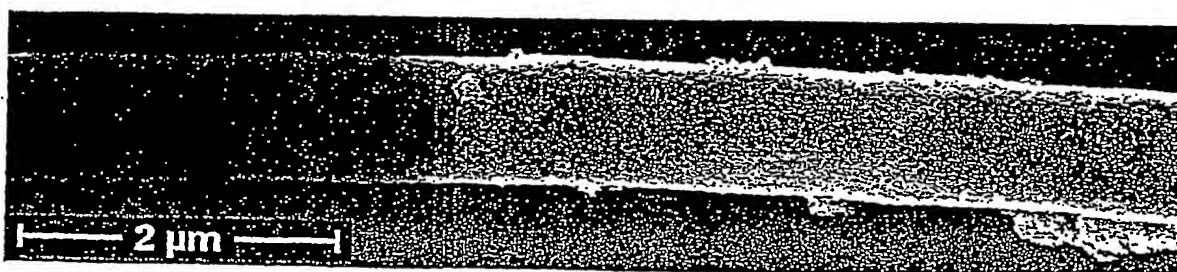
Figur 17a



Figur 17b



Figur 17c

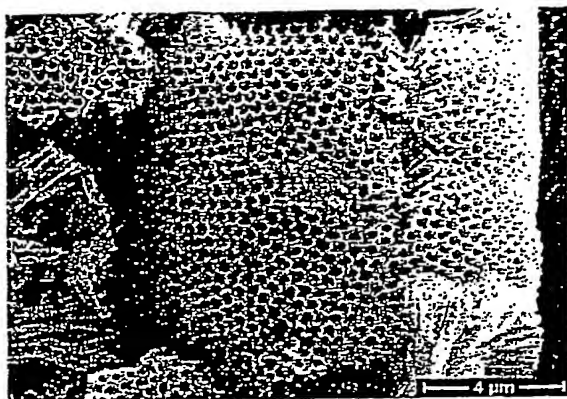


Figur 17d

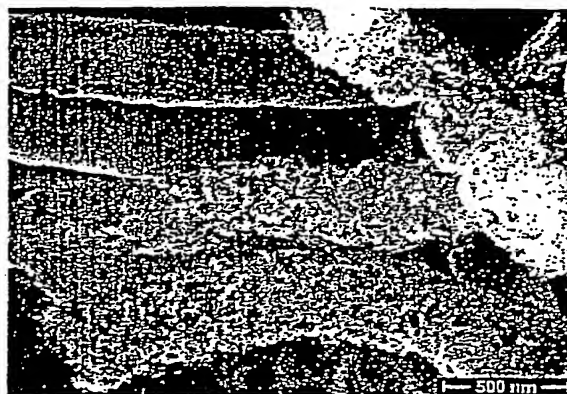


Figur 18

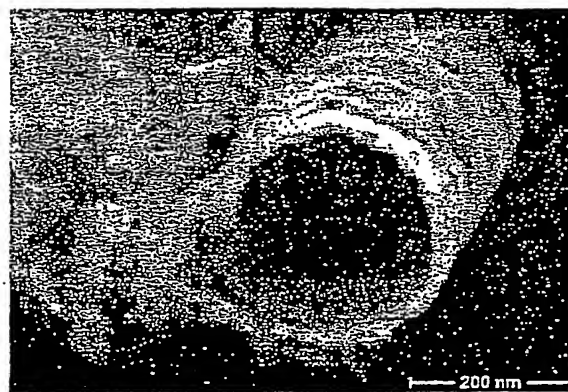
Figur 18a



Figur 18b



Figur 18c

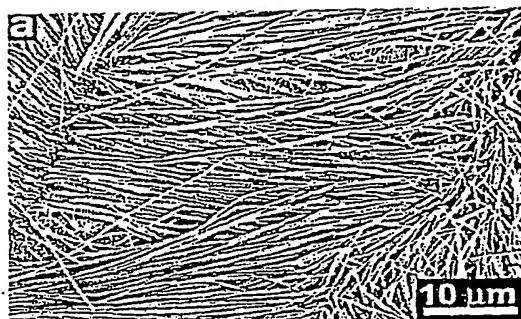


Figur 18d



Figur 19

Figur 19a



Figur 19b

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/03/02492

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGS- GEGENSTANDES  
IPK 7 D01D5/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 D01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CEPAK V M ET AL: "Preparation of Polymeric Micro- and Nanostructures Using a Template-Based Deposition Method" CHEM. MATER., Bd. 11, 1999, Seiten 1363-1367, XP002245038  das ganze Dokument	1,7,8, 21-31, 35,38, 40,41, 48-50, 54,55, 57,59
A	WO 01 09414 A (AVERDUNG JOHANNES ;DROESCHER MICHAEL (DE); GREINER ANDREAS (DE); C) 8. Februar 2001 (2001-02-08) das ganze Dokument & DE 100 23 456 A 1. Februar 2001 (2001-02-01) in der Anmeldung erwähnt	68-74

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Juni 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
T	STEINHART M ET AL: "POLYMER NANOTUBES BY WETTING OF ORDERED POROUS TEMPLATES" SCIENCE, AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE,, US, Bd. 296, 14. Juni 2002 (2002-06-14), Seite 1997 XP001090914 ISSN: 0036-8075 das ganze Dokument	1-74
T	WEHRSPON R B ET AL: "Polymer Nanotubes by Wetting of Ordered Porous Templates" SELECTED RESULTS, 'Online! XP002245039 Gefunden im Internet: <URL:http://www.mpi-halle.mpg.de/annual_reports/2002.pdf/jb_results_10.pdf> 'gefunden am 2003-06-20! das ganze Dokument	1-74
T	STEINHART M ET AL: "Curvature-Directed Crystallization of Poly(vinylidene difluoride) in Nanotube Walls" MACROMOLECULES, Bd. 36, 2003, Seiten 3646-3651, XP002245040 das ganze Dokument	1-74

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/03/02492

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0109414      A	08-02-2001	DE      10023456 A1 WO      0109414 A1 EP      1200653 A1	01-02-2001 08-02-2001 02-05-2002

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/02492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 D01D5/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CEPAK V M ET AL: "Preparation of Polymeric Micro- and Nanostructures Using a Template-Based Deposition Method" CHEM. MATER., vol. 11, 1999, pages 1363-1367, XP002245038  the whole document	1,7,8, 21-31, 35,38, 40,41, 48-50, 54,55, 57,59
A	WO 01 09414 A (AVERDUNG JOHANNES ;DROESCHER MICHAEL (DE); GREINER ANDREAS (DE); C) 8 February 2001 (2001-02-08) the whole document & DE 100 23 456 A 1 February 2001 (2001-02-01) cited in the application  --- -/--	68-74

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 June 2003

Date of mailing of the international search report

02/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/02492

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	STEINHART M ET AL: "POLYMER NANOTUBES BY WETTING OF ORDERED POROUS TEMPLATES" SCIENCE, AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE,, US, vol. 296, 14 June 2002 (2002-06-14), page 1997 XP001090914 ISSN: 0036-8075 the whole document	1-74
T	WEHRSPON R B ET AL: "Polymer Nanotubes by Wetting of Ordered Porous Templates" SELECTED RESULTS, 'Online! XP002245039 Retrieved from the Internet: <URL:http://www.mpi-halle.mpg.de/annual_reports/2002.pdf/jb_results_10.pdf> 'retrieved on 2003-06-20! the whole document	1-74
T	STEINHART M ET AL: "Curvature-Directed Crystallization of Poly(vinylidene difluoride) in Nanotube Walls" MACROMOLECULES, vol. 36, 2003, pages 3646-3651, XP002245040 the whole document	1-74

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/02492

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0109414	A	08-02-2001	DE	10023456 A1	01-02-2001
			WO	0109414 A1	08-02-2001
			EP	1200653 A1	02-05-2002